

Zur adsorptiven Entfärbung imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten aus thermischer Belastung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl.-Ing. Marcus Watts

geboren in: Halle (Saale)

Vorsitz: Jun.-Prof. Dr. Julia Großeheilmann

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

2019

Vorwort

Diese Forschungsarbeit entstand in der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig. Eingestiegen mit der Bearbeitung eines Forschungsprojekts zur Reinigung und dem Wiedereinsatz ionischer Flüssigkeiten zur Auflösung und Verformung von Cellulose führte der Weg zur Promotion über abwechslungsreiche Tätigkeitsfelder und Aufgabeninhalte. So konnte ich mich mit der Verfahrensumstellung einer absatzweisen auf eine kontinuierliche Produktion von Farben sowie dem Recycling von Polyethylenterephthalat im Rahmen der Beantragung eines Forschungsprojektes beschäftigen.

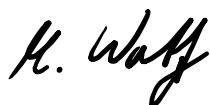
Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl für die Möglichkeit der Promotion, die Rahmenbedingungen und die fachlichen Diskussionen mit stets konstruktivem Feedback für neue Impulse. Der damit verbundene Blick über den Tellerrand im Forschungsumfeld ermöglichte ein umfassendes Netzwerk. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart der Technischen Universität Kaiserslautern für die Übernahme der Gutachterposition. Frau Jun.-Prof. Dr. Julia Großeheilmann danke ich für den Prüfungsvorsitz.

Während meiner Zeit am Institut haben sich neue Wegbegleiter und darüber hinaus auch Freundschaften gebildet. Für diese interessante und schöne Zeit möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen danken. Im Besonderen Nathalie für ihre stets offene Art wodurch die Zeit im Büro aufgelockert wurde und Dave für seine offenen und fachlichen Diskussionen auch über den Büroalltag, einen Konferenzbesuch oder einen Mittagstisch hinweg.

Darüber hinaus möchte ich mich für die hilfsbereite und offene Zusammenarbeit beim Office, den CTAs, der mechanischen Werkstatt und der elektrischen Werkstatt bedanken. Gleiches gilt auch den Studierenden im Rahmen ihrer studentischen Arbeiten für die enge, motivierte und erfolgsorientierte Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank geht an meine Familie. Meine Eltern, die mich auf diesen Weg gebracht haben. Darüber hinaus meiner Frau Janine für die fortwährende Unterstützung und Geborgenheit in dieser nicht ganz stressfreien Endphase der Promotion und darüber hinaus. Genauso meiner kleinen Maus Emily für die fröhliche Abwechslung, die einem eine einjährige Tochter an jedem Tag so beschert 😊.

Braunschweig, 25.01.2019



Marcus Watts

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung	VI
Abstract	VII
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Ionische Flüssigkeiten – eine besondere Klasse von Lösungsmitteln	3
2.1.1 Aufbau und Eigenschaften imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten	4
2.1.2 Thermische und chemische Stabilität imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten	5
2.1.3 Reinheit imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten	7
2.1.4 UV/vis-Spektroskopie zur Bestimmung von Verfärbungen in ionischen Flüssigkeiten	9
2.1.5 Rezyklierung und Reinigungsverfahren ionischer Flüssigkeiten	12
2.2 Alte und neue Wege zur Cellulosefaserherstellung	15
2.2.1 Potentiale ionischer Flüssigkeiten in der Celluloseveredlung und der Faserherstellung	16
2.2.2 Thermische Belastung ionischer Flüssigkeiten während der Cellulosefaserherstellung	17
2.2.3 Nebenreaktionen ionischer Flüssigkeiten mit Cellulose	19
2.3 Physikalische Adsorption als Reinigungsverfahren	19
2.3.1 Eigenschaften von Aktivkohle und ihre Oberflächenbeschaffenheit	21
2.3.2 Kinetische Modelle und die Beschreibung des Stofftransports	22
2.3.3 Mechanistisches Entfärbungsmodell und Datenanpassung	26
2.3.4 Dynamik der Adsorption	28
2.4 Einordnung und Zielsetzung	30

3	Material und Methoden	31
3.1	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat.....	31
3.1.1	UV/vis-Spektroskopie zur Bewertung von Verfärbungen.....	33
3.1.2	Thermische Stabilität.....	34
3.1.3	Rheologische Charakterisierung.....	35
3.1.4	Bestimmung des Wassergehalts	36
3.2	Verwendete Adsorbentien.....	37
3.2.1	Gegenüberstellung der eingesetzten Adsorbentien.....	37
3.2.2	Oberflächenzusammensetzung von Aktivkohle DGF	39
3.2.3	Bestimmung charakteristischer Adsorbenskennwerte der Aktivkohle DGF 12x40/65	40
3.3	Thermische Belastung von EMIMAc	42
3.4	Screening von Adsorbentien zur Entfärbung von EMIMAc	42
3.5	Entfärbungskinetik von thermisch belastetem EMIMAc an Aktivkohle DGF.....	43
3.6	Dynamische Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc am Festbett.....	44
4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Bildung von Verfärbungen unter thermischer Belastung	46
4.2	Vergleich der Entfärbungsleistung ausgewählter Adsorbentien.....	49
4.3	Statische Entfärbungskinetiken von EMIMAc mit Aktivkohle DGF.....	53
4.3.1	Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen Re , Sc , Sh	54
4.3.2	Einfluss des äußeren Stofftransports	56
4.3.3	Bestimmung von k_{id} und die Berechnung von k_L Werten des intrapartikulären Stofftransports	58
4.3.4	Einfluss des intrapartikulären Stofftransports	60
4.3.5	Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren	63
4.3.6	Überlagerte Entfärbungskinetik mit Aktivkohle DGF	67
4.3.7	Mechanistisches Entfärbungsmodell zur Differenzierung der physikalischen Adsorption von Chromophoren	73
4.4	Wiedereinsatz der Aktivkohle DGF.....	77

4.5	Dynamische Entfärbung von EMIMAc an einem Aktivkohle DGF-Festbett.....	79
4.6	Vergleich der statischen und dynamischen Entfärbung von EMIMAc	85
5	Zusammenfassung	86
6	Ausblick	88
7	Literaturverzeichnis	89
7.1	Studentische Arbeiten	98
8	Anhang	100
8.1	Herleitung des Geschwindigkeitszeitgesetzes einer chemischen Reaktion 1. Ordnung mit Gleichgewichtseinstellung	100
8.2	Prüfung der Reaktionsordnung der thermischen Alterung von Chromophoren	102
	Lebenslauf	104

Kurzdarstellung

In der vorgelegten Forschungsarbeit wird die adsorptive Abtrennung von chromophoren Verunreinigungen aus imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten umfassend betrachtet. Durch thermische Beanspruchung bilden sich chromophore Zersetzungsprodukte, die sich in einem techn. Prozess anreichern sowie dessen Betrieb stören. Beispielhaft wird die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat (EMIMAc) betrachtet, deren Einsatz große Potentiale in der Cellulosederivatisierung birgt. Aus dem Beispielfall abgeleitete Erkenntnisse der Reinigung können auf imidazolbasierte ionische Flüssigkeiten aus thermischer Belastung angewendet werden.

Die Eignung verschiedener Adsorbentien zur spezifischen Entfernung von Chromophoren aus EMIMAc wird in einem Screening dargestellt. Die porösen Materialien werden charakterisiert, um vorteilhafte, spezifische Adsorbenseigenschaften wie Oberfläche, Porenvolumen und chemische Oberflächenbeschaffenheit auf den erzielten Entfärbungserfolg zu diskutieren. Aktivkohle zeigt hierbei die besten Entfärbungseigenschaften und verringert die Extinktion um bis zu 96 %.

Die Entfärbung von EMIMAc wird durch zwei identifizierte Mechanismen bestimmt: (i) Entfärbung durch Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle. Anhand etablierter kinetischer Modelle aus der Flüssigphasenadsorption wird die Entfärbungskinetik über Geschwindigkeitskonstanten k_i beschrieben. Die bestimmten Modellparameter sind jedoch durch Stofftransporteffekte sowie die beiden Entfärbungsmechanismen überlagert. Ein vorgestelltes, mechanistisches Entfärbungsmodell ermöglicht die differenzierte Beschreibung der jeweiligen Mechanismen. Die Aktivierungsenergie der thermischen Alterung von Chromophoren wurde zu $(50,1 \pm 2,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Weiterhin wird der äußere Stofftransport anhand der dimensionslosen Kennzahlen (Re , Sc , Sh) und der intrapartikuläre Stofftransport diskutiert. Dabei wird der Stofftransport entscheidend mit der Temperatur verbessert. Hierdurch steigt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von physikalischer Adsorption zu thermischer Alterung bei 90 °C auf Faktor 20 an. Das mechanistische Entfärbungsmodell zeigt, dass die Entfärbungskinetik von EMIMAc stark stofftransportlimitiert ist und als geschwindigkeitslimitierender Schritt die Entfärbung bestimmt.

Die Erkenntnisse aus statischen Messungen werden auf die dynamische Entfärbung an einem Festbett übertragen und anhand von Durchbruchkurven evaluiert. Aufgrund von Verweilzeiten kleiner einer Minute wird die dynamische Entfärbung hauptsächlich durch physikalische Adsorption bestimmt. Hierbei sind kleine Leerrohrgeschwindigkeiten ($0,8 \text{ m h}^{-1}$) und höhere Temperaturen wie 70 °C vorteilhaft für die Entfärbung. Auch in dynamischen Entfärbungsversuchen ist der Stofftransport geschwindigkeitslimitierend.

Der Mehrwert der Arbeit wird durch ein differenziertes Verständnis der Entfärbung von EMIMAc erlangt. Zusammenfassend lassen sich aus den gewonnenen Erkenntnissen optimale Betriebsparameter zur Entfärbung imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten nach thermischer Belastung diskutieren sowie allgemeine Auslegungskriterien zur statischen oder dynamischen Entfärbung ableiten.

Abstract

This contribution evaluates the purification of thermally stressed 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc) from chromophores. EMIMAc possesses a great potential as direct dissolution media for biopolymers like cellulose. Prior to purification, EMIMAc was used in cellulose processing and underwent a strong formation of chromophores due to high temperatures. In processes with a closed recycle-loop these chromophores accumulate and negatively affect the process operability. In more general, findings from the purification of EMIMAc can be expanded to the purification of thermally stressed imidazolium based ionic liquids.

The purification of thermally stressed EMIMAc was evaluated in a screening with different adsorbent materials. Further, specific adsorbent properties like surface area, pore volume and surface polarity were evaluated for the obtained purification result. Activated carbon with a relative non-polar surface showed superior purification properties and decreases the absorbance by 96%.

It was found that the purification of EMIMAc is based on two mechanisms: (i) purification by thermal aging of chromophores and (ii) purification by physical adsorption of chromophores onto activated carbon. Different kinetic models from liquid phase adsorption were used to describe the observed purification. Therewith, rate constants k_i were determined and discussed. Unfortunately, the purification is overlapped by mass transport phenomena and the different purification mechanisms. Hence, only lumped model parameters can be obtained. To differentiate between different purification mechanisms a mechanistic purification model is used to describe the experimental data in good accordance. Hereby, the activation energy of thermal aging of chromophores can be determined to $(50.1 \pm 2.4) \text{ kJ mol}^{-1}$. Dimensionless quantities like Re -, Sc - and Sh -number were used to evaluate the outer mass transport during static batch experiments. It was found that, temperature increases the rate of physical adsorption onto activated carbon 20-fold compared to thermal aging of chromophores at 90°C . Further, the mechanistic purification model showed that the intraparticle mass transport is the rate determining step during purification.

Results from static measurements were evaluated in a dynamic purification set-up with a packed bed adsorber. Therefore, breakthrough-curves of EMIMAc were measured at different temperatures and superficial liquid velocities. The dynamic purification with a packed bed is mainly determined by physical adsorption of chromophores on activated carbon due to residence times smaller than one minute. It was found, that the purification greatly benefits from low superficial liquid velocity (0.8 m h^{-1}) and high temperature (70°C). Similar as in static measurements, the intraparticle mass transport was found as the rate determining step during the dynamic purification process.

This contribution creates value through the differentiated characterization of the purification of thermally stressed EMIMAc. In summary it can be said, that optimal process conditions for the static and dynamic purification of imidazolium based ionic liquids after thermal stress were discussed and general process design parameters were determined.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

(E_0-E)	Extinktionsänderung / a.u.
(E_0-E_∞)	Extinktionsänderung im Gleichgewichtszustand / a.u.
\bar{C}^*	Mittlerer Stoffmengenanteil auf dem Adsorbens im Gleichgewicht / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
\bar{d}_p	Mittlerer Porendurchmesser / nm
\bar{C}	Mittlerer Stoffmengenanteil auf dem Adsorbens zur Zeit t / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
\dot{V}	Volumenstrom / ml min^{-1}
$[A]$	Stoffmengenanteil A / $\text{mol}_A \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
$[A]_0$	Stoffmengenanteil von Stoff A zu Beginn / $\text{mol}_A \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
$[A]_\infty$	Stoffmengenanteil von Stoff A im Gleichgewicht / $\text{mol}_A \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
A	Absorption / a.u.
A	Frequenzfaktor / h^{-1}
A, B, C, D	Anpassungsparameter einer hyperbolischen bzw. Potentialfunktion / a.u.
a_{spez}	Spezifische Porenoberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
B	Bettausbeute / %
c	Lichtgeschwindigkeit / m s^{-1}
C	Achsenabschnitt / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
$c(t)$	Stoffmengenanteil zur Zeit t / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
c_0	Anfangsgehalt an Chromophoren / $\text{mol}_{\text{EMIMAc}} \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
d	Schichtdicke / m
D	Durchmesser / m
D	Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_1	Gleichgewichtsparameter 1 des Double Exponential Model / a.u.
D_2	Gleichgewichtsparameter 2 des Double Exponential Model / a.u.
d_i	Innendurchmesser / mm
d_{Partikel}	Partikeldurchmesser / m
E	Energie eines Lichtquants / eV
E	Extinktion / a.u.

E_0	Extinktion zum Zeitpunkt $t=0$ s / a.u.
E_∞	Extinktion im Gleichgewicht / a.u.
E_a	Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}
E_{Bind}	Bindungsenergie / kJ mol^{-1}
F_i	Siebklassen / -
h	Planck'sches Wirkungsquantum $6,626\,070\,040 \cdot 10^{-34}$ J s
H	Höhe / m
H_{MTZ}	Höhe der Massentransferzone / mm
I	Lichtstärke / cd
k	Absorptionskoeffizient / a.u.
k'	Zusammengefasste Reaktionsgeschwindigkeit / h^{-1}
k_1	Geschwindigkeitskonstante des Modells pseudo-1. Ordnung / min^{-1}
K_1	Geschwindigkeitskonstante 1 des Double Exponential Model / h^{-1}
k_2	Geschwindigkeitskonstante des Modells pseudo-2. Ordnung / min^{-1}
K_2	Geschwindigkeitskonstante 2 des Double Exponential Model / h^{-1}
k_B	Boltzmann-Konstante = $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$
k_f	Geschwindigkeitskonstante einer hyperbolischen Anpassung/ min^{-1}
k_i	Geschwindigkeitskonstante / h^{-1}
k_{id}	intrapartikuläre Geschwindigkeitskonstante / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$
k_L	Stoffübergangskoeffizient des LDF-Modells / s^{-1}
K_{ow}	Verteilungskoeffizient eines Octanol-Wasser Gemisches / -
k_s	Geschwindigkeitskonstante des Lagergren Modells/ min^{-1}
L	Länge / mm
m_a	Adsorbensmasse / g
m_{DBK}	Geradensteigung einer linearen Durchbruchskurve / ml^{-1}
n	Achsenabschnitt einer Geradengleichung / a.u.
n	Reaktionsordnung / -
n	Adsorptionsparameter / -
n_i	Molanteil / $\text{mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$
p	Druck / Pa
p_c	korrigierter Druck / Pa
q_e	Gleichgewichtsbeladung / $\text{mol}_i \text{ mol}_n^{-1}$

q_t	Beladung zum Zeitpunkt t / $\text{mol}_i \text{ mol}_n^{-1}$
r	Radius / m
R_0	Universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
RCF	Relative Centrifugal Force / m s^{-2}
r_p	Partikelradius / m
T	Temperatur / K
t	Zeit / min
T_m	Schmelztemperatur / K
T_s	Siedetemperatur / K
u	Molekulargewicht / g mol^{-1}
V	Volumen / cm^3
V_i	Elutionsvolumina der normierten Extinktion i / ml
V_{spez}	Spezifisches Porenvolumen / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
w	Strömungsgeschwindigkeit / m s^{-1}
w	Entfärbungsleistung / %
w_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit / m h^{-1}
x_w	Wassergehalt / $\text{g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$
z_k	Korrekturfaktor / -
ΔE_{GGW}	Extinktionsänderung durch physikalische Adsorption im Gleichgewicht / a.u.
Δh_v	Verdampfungsenthalpie / kJ mol^{-1}

Griechische Symbole

$\dot{\gamma}$	Scherrate / s^{-1}
β	Stoffübergangskoeffizient / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
γ	Oberflächenspannung / kg s^{-2}
ε	molarer Extinktionskoeffizient / L cm mol^{-1}
ε	Porosität / -
η	Dynamische Viskosität / $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
θ	Kontaktwinkel / °
λ	Wellenlänge / nm
ν	Kinematische Viskosität / $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
ρ	Dichte / kg m^{-3}

τ Verweilzeit / s

Indices

1%/10 1 %-iger Massenverlust nach 10 h

Adsorption Bezug auf die physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle

Adsorbens Adsorbens

AK Aktivkohle

Alterung Bezug auf die thermische Alterung von Chromophoren

aus Ausgang

cell Cellulose

DGF Aktivkohle Typenbezeichnung

ein Eingang

EMIMAc 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat

ges Gesamt

krit Kritisch

leer Leerrohr

onset Beginn der Zersetzung

spez Spezifische Größe

Start Zu Beginn des Versuchs

t Zum Zeitpunkt t

total Bezug auf alle auftretenden Entfärbungsmechanismen

Wasser Wasser

Abkürzungen und Akronyme

Ac Acetat

AK Aktivkohle

BET Brunauer–Emmett–Teller

BMIM 1-Butyl-3-Methylimidazolium

Cl Chlor

DBK Durchbruchskurve

DTG Differenz-Thermoanalyse

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EMIM	1-Ethyl-3-Methylimidazolium
EMIMAc	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat
EZ	Equilibrium Zone
IC	Ionenchromatographie
IL	Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids)
LDF	Linear Driving Force
MIM	1-Methylimidazolium
MTZ	Massentransportzone
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NMMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppb	Parts per Billion
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIL	Room Temperature Ionic Liquids
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/vis	Ultra Violet / Visible Light
VE	Vollentsalzt
WRV	Wasserrückhaltewert (engl. water retention value)

Dimensionslose Kennzahlen

Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\rho w d_{\text{Partikel}}}{\eta}$
Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Sherwood-Zahl	$Sh = 2 + z_k \frac{(Re Sc)^{1,7}}{1 + (Re Sc)^{1,2}}$

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (engl. *Ionic Liquids*, IL) bieten aus der Klasse von Lösungsmitteln durch ihre speziellen Eigenschaften vielschichtige Vorteile gegenüber konventionellen Lösungsmitteln. Ihr grundlegender Aufbau besteht, wie bei Salzen, aus Kat- und Anionen. Ihr salzähnlicher Strukturaufbau verschafft ihnen auch den Namen der flüssigen Salze oder *molten salts*. Anders als z. B. bei Natriumchlorid ($T_m = 801\text{ °C}$) besitzen IL eine niedrige Fest-Flüssig Übergangstemperatur. In die Untergruppe der *Room-Temperature Ionic Liquids* (RTIL) liegt diese sogar $<100\text{ °C}$ [1]. Hierbei wird die Bildung eines festen Kristallgitters durch die Größe der Alkyl-Seitenketten beeinflusst, wodurch der flüssige Aggregatzustand über weite Temperaturbereiche vorherrscht. Dabei ist der Dampfdruck vernachlässigbar gering [2]. Zusätzlich bietet die extreme Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten von Kat- und Anionen die Grundlage physikochemische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, chemisches Potential und Viskosität zielgerichtet auf eine Anwendung einzustellen [3,4]. Diese Besonderheiten von IL eröffnen ein breites Interessensfeld in Forschung und Entwicklung, wie z. B. in der homogenen Katalyse [5–7], als nicht verdampfende Elektrolyte [8] oder auch als Lösungsmittel in der Cellulosederivatisierung [9–11].

Diese Besonderheiten stellen IL in den Fokus derzeitiger wissenschaftlicher Arbeiten für den Einsatz als Lösungsmedium in der Cellulosefaserherstellung. Unter anderem ermöglicht der Einsatz von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat (EMIMAc) einen breiten Viskositätsbereich zur direkten Auflösung und vielfältigen Verarbeitung von Cellulose in besonders hohen Gehalten [12]. Somit lassen sich über verschiedene Spinntechniken, Cellulosefasern, Garne, oder auch Fließstoffe darstellen [9]. Die erhaltenen Fasereigenschaften wie Dehnung und Festigkeit sind vergleichbar zu konventionellen Herstellungsprozessen, die Schlaufenfestigkeit ist aber deutlich erhöht. Als direktes Lösungsmittel wird durch den Einsatz von EMIMAc die Prozessführung deutlich vereinfacht [13]. Dies führt dazu, dass der Herstellungsprozess von Cellulosefasern unter Verwendung von IL ökonomisch vorteilhafter und zukunftssicherer ist im Gegensatz zu industriell etablierten Lösungsmedien wie *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid oder Natronlauge/Kohlenstoffdisulfid.

Die Literatur zeigt, dass der Einsatz von IL in der Celluloseherstellung durch ihre thermische, chemische und mechanische Stabilität beeinträchtigt werden kann. Die thermische Stabilität von IL wird systematisch überschätzt, wodurch es beim Überschreiten der thermischen Stabilität zum Abbau und der Anreicherung von Zerfallsprodukten kommt [14–16]. Dies führt bei Prozesstemperaturen von ca. 120 °C während der kontinuierlichen Cellulosefaserherstellung über mehrere Zyklen zu Veränderungen von EMIMAc. Durch die andauernde thermische Belastung während der Kreislaufführung reichern sich hochsiedende Verunreinigungen und Chromophore

an [17]. Dieses lässt sich über eine gelb-bräunliche Verfärbung direkt beobachten. Neben den physikochemischen Veränderungen der IL werden die mechanischen Fasereigenschaften negativ verändert und diese durch Chromophore verfärbt, wodurch nachgeschaltete Bleichschritte nötig werden.

Mit Blick auf aktuelle Forschungsarbeiten zeigt sich, dass EMIMAc unter thermischer Belastung bereits bei Temperaturen $>100\text{ °C}$ durch Bildung von flüchtigen Zersetzungsprodukten degradiert [14]. Imidazolbasierte IL im Allgemeinen und EMIMAc speziell sind besonders temperatur-empfindlich. Dabei können Nebenreaktionen an der C2-Position innerhalb des Imidazolrings auftreten und hochreaktive Carbene entstehen, welche unkontrolliert weiter reagieren [18,19]. Wie bei der Cellulosefaserherstellung bereits beschrieben, beobachtete auch Clough *et al.* während der Zersetzung von EMIMAc durch thermische Belastung eine starke Chromophorenbildung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts [14]. Daher ist die UV/vis-Spektroskopie durch ihre besonders hohe Sensitivität bis in den ppb-Bereich (parts per billion) zur Analyse geeignet. Weiterhin kann es bereits während der Synthese imidazolbasierter IL durch hohe Reaktionstemperaturen zur Bildung von Chromophoren kommen [1,20]. Die chemische Natur der Chromophore bleibt bis heute jedoch teilweise ungeklärt. Es wird allerdings angenommen, dass es sich hierbei um Nebenreaktionen des Imidazolrings und mögliche C2-Addukte dessen handelt [21,22].

Um nun den Einsatzbereich imidazolbasierter IL aufgrund ihrer begrenzten thermischen Stabilität zu erweitern ist die spezifische Abtrennung chromophorer Verunreinigungen essentieller und aktueller Forschungsgegenstand. Auch aufgrund des hohen Preises (1.500 € pro 100 g EMIMAc) als Spezialchemikalie einiger IL, kann durch eine Reinigung deren Wiedereinsatz nach thermischer Belastung ökonomisch sowie ökologisch vorteilhaft sein. Die Abtrennung von hochsiedenden, chromophoren Verunreinigungen durch physikalische Adsorption ist hierbei besonders vielversprechend. Poröse Materialien wie Zeolithe, Silica Gele, Aluminiumoxide, Molekularsiebe, C₁₈ funktionalisierte Silane oder auch Aktivkohlen wurden in der Literatur bereits diskutiert [17,23–26]. Der Reinigungsprozess durch physikalische Adsorption von Chromophoren ist allerdings nicht tiefergehend untersucht und verstanden. So wird das Verfahren der Adsorption oft als ‚Mittel zum Zweck‘ eingesetzt, um z. B. spektroskopisch reine IL zu erzeugen und diese weiter zu verarbeiten.

Daher werden in dieser Arbeit verschiedene Adsorbentien auf ihre Eignung zur Entfärbung von EMIMAc nach thermischer Belastung aus dem Celluloseprozess untersucht. Ein zentraler Punkt ist dabei die Beschreibung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter wie Temperatur, Partikelgröße des Adsorbens oder auch der Anfangsgehalt an chromophoren Verunreinigung. Methodisch werden statische Messungen für die kinetische Betrachtung der Entfärbung sowie auch dynamische Messungen in einem Festbett durchgeführt und diskutiert. Die erhaltenen Daten werden mit verschiedenen kinetischen Modellen aus der Flüssigphasenadsorption verglichen. Daraus abgeleitet werden Geschwindigkeitsparameter bereitgestellt und der Einfluss des Stofftransports auf die Entfärbung untersucht. Ferner wird auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse ein mechanistisches Entfärbungsmodell vorgestellt. Somit können übertragungsfähige, optimale Prozessbedingungen zur spezifischen Entfärbung von EMIMAc aus thermischer Belastung bereitgestellt werden. Vor dem Hintergrund, dass ähnliche Zersetzungsprodukte für imidazolbasierte IL aus thermischer Belastung entstehen, ist das Entfärbungsverfahren universell anwendbar.

2 Stand des Wissens

Der aktuelle Stand des Wissens beinhaltet die drei Kernpunkte dieser Arbeit. Zu Beginn werden ionische Flüssigkeiten und deren physikochemischen Eigenschaften sowie verbreitete Verunreinigungen und Möglichkeiten diese abzutrennen umfassend vorgestellt, Kapitel 2.1. Weiterhin wird in Kapitel 2.2 die Adsorption als thermodynamisches Trennverfahren beschrieben und Stofftransportphänomene vor dem Hintergrund kinetischer Modelle sowie der Dynamik in einem Festbett vorgestellt. Als letzter Punkt wird in Kapitel 2.2 die Cellulosefaserherstellung unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Dieser Prozess dient beispielhaft für die thermische Belastung imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten während der Prozessierung und daraus abgeleitet werden Herausforderungen dargestellt. Jedes Teilgebiet ist durch eine umfassende Literaturrecherche in die relevante Forschungsarbeit auf dem jeweiligen Gebiet eingebettet und dargestellt. Zusammenfassend wird der Forschungsbedarf im Kontext dieser Arbeit erläutert.

2.1 Ionische Flüssigkeiten – eine besondere Klasse von Lösungsmitteln

Ionische Flüssigkeiten besitzen ein breites Spektrum an Eigenschaften und daher weite Anwendungsbereiche in Forschung und Industrie. Sie gehören zur Klasse der Lösemittel und sind genau wie Salze aus Kationen und Anionen aufgebaut. Im Falle imidazolbasierter IL bildet ein heterocyclischer aromatischer Fünfring mit zwei Stickstoffatomen das Kation-Grundgerüst. Dieser kann durch beliebige Seitengruppen funktionalisiert und in seinen chemischen Eigenschaften verändert werden. Auch das Anion kann in seiner Beschaffenheit variieren von einfachen anorganischen Halogeniden bis zu langkettig verzweigten Acetalen. Dadurch können diese *Designer Solvents* in ihren chemischen Eigenschaften der IL für den Einsatzzweck angepasst werden [1]. Diese Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten breitet das Anwendungsfeld ionischer Flüssigkeiten stetig weiter aus [27]. So finden IL reges Forschungsinteresse in der Elektrochemie als neuartige Elektrolyte durch ihr breites elektrochemisches Fenster [8], homogene Katalysatoren, welche gleichzeitig als Lösemittel fungieren [7] bzw. auch an der IL immobilisiert werden können, oder in polymerisierter Form z. B. als poröses Material [28]. Ein besonders großer Bereich eröffnet sich für maßgeschneiderte Lösungsmittel, wie z. B. in der Celluloseveredlung [9]. Hier bieten IL

eine Kombination aus direktem Lösungsmittel für die nachwachsenden Biopolymere Cellulose, Lignin und die gleichzeitige Funktionalisierung durch spezifische Substitution. In diesem besonderen Anwendungsfall bieten imidazolbasierte IL die Möglichkeit, herkömmliche Lösemittel zu verdrängen und somit den Herstellungsprozess von z. B. Cellulosederivaten umweltfreundlicher zu gestalten.

2.1.1 Aufbau und Eigenschaften imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten

IL werden häufig in der Cellulosechemie eingesetzt, weil sie als direktes Lösemittel von Cellulose fungieren können. Sie sind oft aus einer quartären Ammoniumverbindung aufgebaut, dem Imidazolring. Die Grundlage der Synthese bildet ein *N*-Alkylimidazol, welches durch Quarternisierung gewonnen wird und im Überschuss mit einer Alkylhalogenidlösung zum fertigen Produkt weiterreagiert, wie in Abbildung 2-1 dargestellt. Üblicherweise werden Chloralkane, Bromalkane und Iodalkane verwendet. Die nötigen Reaktionsbedingungen werden mit eben dieser Reihenfolge $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ mäßiger und sind mit der Reaktivität der einzelnen Halogenide zu begründen. Das mit Abstand meistverbreitete *N*-Alkylimidazol zur IL-Synthese ist 1-Methylimidazol, weil es in großen Mengen zu einem angemessenen Preis (ca. 170 €/kg) auf dem Markt zur Verfügung steht. Je nach Anwendungsfall kann im Anschluss z. B. durch Anionen-Austausch das gewünschte Anion in die Struktur eingeführt werden und zur fertigen IL führen. In dem hier dargestellten Beispiel erfolgt dies durch Anionemetathese durch die Reaktion von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbromid mit Silberacetat, um die IL 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat zu erhalten. Das freiwerdende Silberbromid fällt als Niederschlag aus. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus, der zur sogenannten zweiten Generation von IL führt, wurde bereits 1992 durch Wilkes und Zaworotke beschrieben [29]. Für kleinere Produktionsmaßstäbe mag dieses Verfahren funktionieren, doch in größeren Skalen wird die Reaktion aufgrund der Verwendung von Silbersalzen ökonomisch nicht tragbar, weshalb Alternativen genutzt werden müssen. Kostenoptimierte Verfahren zur Anionen-Metathese bieten Alkali-Metallsalze oder Ammonium- bzw. Natriumsalze [1]. Durch diese Reaktionsmechanismen steigt jedoch die Gefahr der Verunreinigung durch unerwünschte Halogenid-Nebenprodukte.

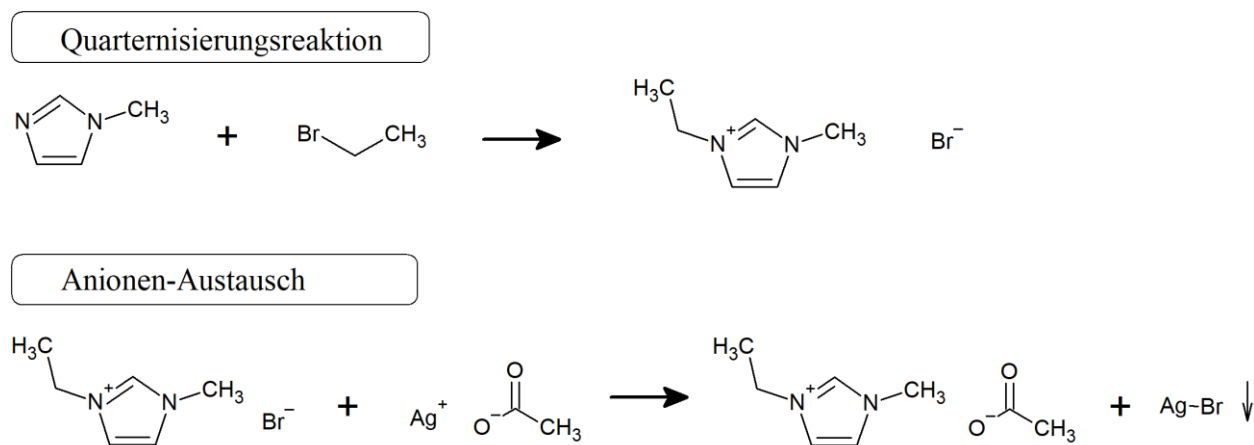


Abbildung 2-1: Etablierter Syntheseweg zur Herstellung von imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten. Hier am Beispiel von EMIMAc über Quarternisierung mit anschließender Anionen Metathese durch Silberacetat dargestellt.

Durch sterische Hinderung der Substituenten an der ersten und dritten Position besitzt EMIMAc und IL im Allgemeinen, anders als herkömmliche Salze, eine deutlich niedrigere Übergangstemperatur vom festen in den flüssigen Aggregatzustand von $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [30]. Zusätzlich sind Ionenbindungen zwischen Kat- und Anionen durch die abschirmende Wirkung der Substituenten geschwächt und die Schmelztemperatur kann weiter verringert werden. Diese bilden eine Untergruppe der IL und werden als *Room Temperature Ionic Liquids* (RTIL) bezeichnet. Hier können IL bereits bei Raumtemperatur kein festes Kristallgitter ausbilden und liegen im flüssigen Aggregatzustand vor. Weiterhin besitzen IL einen kaum messbaren und daher meist vernachlässigbaren Dampfdruck [2]. Aufgrund dieser Besonderheit werden IL auch oft als *Green Solvents* bezeichnet, da Umweltaspekte wie Verdunstungsverlust aber auch daraus resultierende günstige Sicherheitsaspekte Vorteile, wie keine Bildung explosionsfähiger Atmosphären, gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln wie Ethanol bieten. IL sind bekannt für ein ausgeprägtes hygroskopisches Verhalten. Ihre Lagerung und ihr Einsatz in möglichst wasserfreien Anwendungsfällen können daher schwierig sein. Wasserlösliche IL, wie z. B. Chlorid und Nitrat IL, zeigen eine besonders ausgeprägte Hygroskopie und können bei Raumtemperatur aus der Umgebungsluft Wasser absorbieren. Möglich sind Wasserabsorptionsraten von $0,01\text{ g}_{\text{Wasser}}\text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ innerhalb von drei Stunden [31]. Im Gegensatz zu herkömmlichen polaren, organischen Lösungsmedien (DMF, DMSO) können hochreine IL im ultravioletten Bereich transparent sein, was sie interessant für spektroskopische Anwendungen macht. Weiterhin sind IL nicht koordinierend und daher für den Einsatz in der Katalyse mit dem Einsatz von Übergangsmetallkomplexen von Interesse [32,33].

2.1.2 Thermische und chemische Stabilität imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten

Die thermische Stabilität von IL ist meist durch den Zustandsbereich des flüssigen Aggregatzustands begrenzt. Für den Phasenübergang in die Dampfphase ist die Ausbildung fester Ionenpaare durch Coulombwechselwirkungen entscheidend. Bei IL ist diese durch sterische Hinderungen nur erschwert möglich, weshalb sie einen sehr geringen Dampfdruck aufweisen. Dies führt zu einem großen Temperaturbereich des flüssigen Aggregatzustands und es wird bei höheren Temperaturen eher von Zersetzung der IL als von Verdampfung gesprochen. Nichts desto trotz ist es möglich, hochtemperaturstabile IL-Lösungen zu verdampfen und auch destillativ zu trennen, was bei sehr hohen Temperaturen und im Vakuum durch Forschungsbeiträgen gezeigt wurde [2].

Organische, imidazolbasierten IL zeigen einen relativ großen stabilen Temperaturbereich bis hin zu ca. $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Oberhalb dieser Temperaturen zersetzt sich die organische Struktur der IL durch Pyrolyse. Bei der Zersetzung kommt es laut Definition zur Massenabnahme der Probe durch Verdampfung von Zersetzungsprodukten. Doch Beobachtungen aus der Literatur zeigen, oft kommt es schon bei niedrigeren Temperaturen zur thermischen Zersetzung der IL über alternative Zersetzungswege, in Abbildung 2-2 dargestellt [14,15,34,35]. Unter anderem sind imidazolbasierte IL an der C2-Position des N-heterocyclischen Amins für einen nucleophilen Angriff anfällig, wodurch sich ein hochreaktives Carben bildet. Dieses kann dann unkontrolliert weiter reagieren. Weiterhin zeigte Clough *et al.*, dass sich durch einen alternativen Zersetzungsmechanismus weitere C2-Addukte bilden können [14,36]. Ferner ist es möglich, dass Substituenten des N-heterocyclischen Kations getauscht bzw. abgespalten werden und verdampfen. Untersuchungen

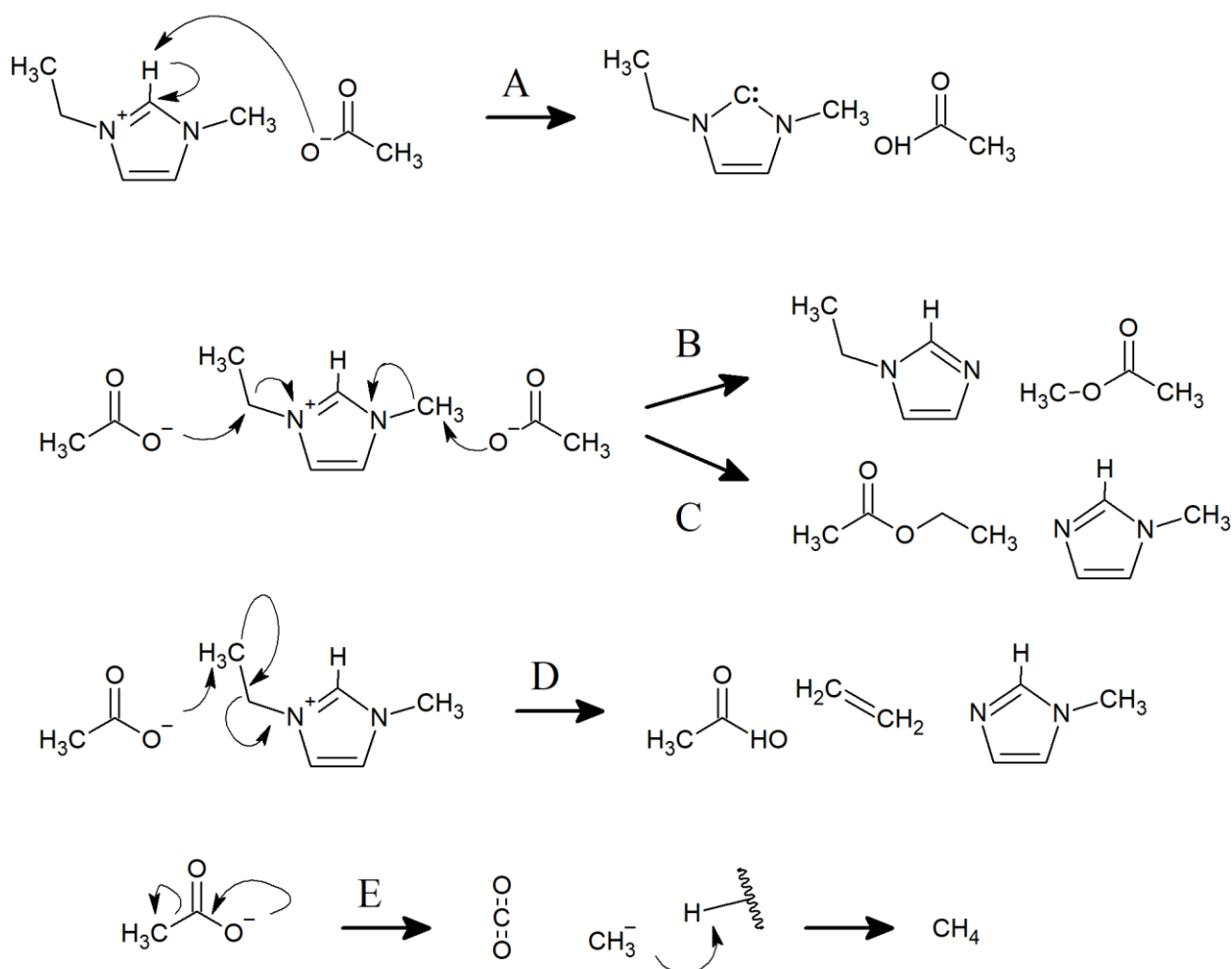


Abbildung 2-2: Genereller Zersetzungsmechanismus imidazolbasierter IL nach Clough *et al.*, gezeigt am Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat: (A) Bildung eines *N*-heterocyclischen Carbens, NHC-Komplex, (B) und (C) S_N2 nukleophile Substitution, (D) E2 Hofmann Eliminierung, (E) Decarboxylierung des Anions [14].

haben gezeigt, dass Abbauprodukte weiterreagieren können und es auch zum Ringbruch des Imidazols kommen kann [37].

Für den Fall von EMIMAc ist die technisch angegebene Zersetzungstemperatur von $T_{\text{onset}} = 216\text{ °C}$ praktisch nicht anwendbar. Das Problem liegt in der Bestimmung der Zersetzungstemperatur durch thermogravimetrische Messungen, anhand derer der Beginn (engl. *onset*) der Massenabnahme als Zersetzungstemperatur definiert wird. In der Literatur ist bekannt, dass dieses Verfahren zu deutlich überschätzten Zersetzungstemperaturen führt [38]. Für die Zersetzung als ablaufende chemische Reaktion ist gleichzeitig auch die Zeit, die eine IL einer Temperatur ausgesetzt ist, entscheidend. Daher ist ein praktikableres Maß zur Beschreibung der thermischen Stabilität die Temperatur, an der eine Massenabnahme der IL von 1 % über einen Zeitraum von 10 h detektiert wird. Diese Temperatur liegt für EMIMAc mit $T_{1\%/10\text{h}} = 102\text{ °C}$ deutlich niedriger als T_{onset} [14]. Es sollte jedoch für jeden thermischen Beanspruchungsfall berücksichtigt werden, dass die Beanspruchungsdauer und die Temperatur gekoppelt sind.

Berthon *et al.* zeigte, dass die Stabilität des Imidazol-Kations gegenüber γ -Strahlen stark begrenzt ist [39]. Bei der Bestrahlung der IL mit bis zu 1200 kGy zersetzt sich das Kation unter Bildung hochreaktiver Carbene an der C2-Position des Kations. Diese lagern sich zu Dimeren zusammen,

wobei gleichzeitig die Bildung von Verfärbungen in der IL beobachtet wurde. Der Zersetzungsmechanismus ist demnach identisch dem durch thermische Belastung, wodurch ebenfalls C2-Addukte durch reaktive Carbene gebildet werden [14].

2.1.3 Reinheit imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten

Die Reinheit ionischer Flüssigkeiten ist ein wichtiges Merkmal in Bezug auf ihre Anwendung. Dabei zeigt die Literatur, wie wichtig dieses Thema ist. Hierbei werden vor allem die physikochemischen Eigenschaften der IL bereits durch die Anwesenheit kleinster Mengen an Verunreinigungen verändert und ihre spezifische Anwendung kann gestört werden. Die nötige Qualität ionischer Flüssigkeiten hängt stark von ihrem Einsatzzweck ab und kann z. B. für Katalysen besonders wichtig sein oder für Schmiermittel größere Toleranzen erlauben. Weiterhin zeigt das folgende Beispiel, dass die Reinheit einen starken Einfluss auf physikochemische Eigenschaften der IL besitzt [31]. Das zeigt anschaulich die Variation der Schmelztemperatur T_m von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborat: 15 °C [29], 5,8 °C [40], 11 °C [41] und 14,6 °C [42]. Die unterschiedliche Reinheit von IL und deren Bestimmung führt in der Literatur zu einer geringen Wiederholbarkeit von Forschungsergebnissen. Damit rückte das Thema der Reinheit von IL in den Fokus von Forschungsarbeiten [43].

Für die Herstellung von IL mit geringen Gehalten an Verunreinigungen hat sich in der Literatur eine Art *best practice* etabliert. Diese beinhaltet, dass alle Einsatzstoffe vor der Synthese destilliert und anschließend unter Stickstoffatmosphäre gekühlt gelagert werden müssen. Während der Anionen-Metathese verwendete Halogenalkane werden mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, bis keine Chromophore im Waschmittel vorhanden sind. Dadurch kann der Gehalt an Verunreinigungen drastisch verringert und farblose IL erhalten werden.

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten ist heutzutage gut beschrieben und grundlegende Anwendung organischer Chemie. Nichts desto trotz sind die Herstellung und Handhabung hochreiner IL bis heute schwierig. Verunreinigungen können die Eigenschaften einer IL stark verändern, wobei diese meist der Grund für ihre spezifische Anwendung sind. Auch unterscheiden sich IL zu herkömmlichen Lösungsmitteln in dem Sinne, dass sie aufgrund ihres geringen Dampfdrucks meistens nicht wirtschaftlich durch Destillation aufzureinigen sind. Die Reinheit der IL kann je nach Anwendungsgebiet stark variieren und wird meist auf die Parameter Wassergehalt, Nebenprodukte, Halogenide und Farbe beschränkt. Es sollen die verschiedenen Arten von Verunreinigungen sowie deren Ursprung nachfolgend erläutert werden.

Wasser als allgegenwärtige Verunreinigung

Durch ihre stark hygroskopischen Eigenschaften gilt Wasser als eine der häufigsten Verunreinigungen in IL und ist ohne besondere Trocknungsmaßnahmen allgegenwärtig. Ob Wasser als Verunreinigung störend wirkt oder nicht hängt stark von der Anwendung ab. Der Wasseranteil hat einen signifikanten Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften einer IL sowie deren Hydrolysestabilität. Vor allem aber strikt wasserfreie Systeme wie Elektrolyte, oder hydrolyseanfällige Chloraluminium-IL können mit Wasser reagieren und zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte neigen. Auch in der Übergangsmetall-Katalyse kann Wasser von Nachteil sein, so wirkt es destabilisierend auf das Metallzentrum und beeinflusst die Reaktivität

negativ. Imidazolium basierte Halogenid-IL gelten als besonders hydrophil und können große Mengen Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen, was bei ihrer Lagerung beachtet werden sollte. Ein Vertreter aus dieser Klasse, 1-Ethyl-3-Methylimidazoliummethylphosphonat besitzt z. B. einen Wassergehalt von ca. $0,37 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$, wenn die IL mit der nicht näher definierten feuchter Raumluft im Gleichgewicht steht [44]. Auch als hydrophob geltende IL können eine nicht zu vernachlässigende Menge Wasser aufnehmen [45].

Flüchtige Verunreinigungen aus der Synthese

Vorhandene Nebenprodukte als Verunreinigungen in einer IL können mehrere Ursachen haben. So können im Überschuss eingesetzte, nicht vollständig reagierte Edukte aus der Synthese der IL im Produkt vorhanden sein, aber auch Lösungsmittel aus eventuellen Extraktionsschritten bzw. Waschschritten. Generell gilt, dass das Verdampfen flüchtiger Verunreinigungen in IL sehr zeit- und auch kostenintensiv ist. Dies wird verstärkt durch höhere Anteile der Verunreinigung, steigende Viskosität [46] und höhere Siedepunkte der Verunreinigung sowie größtenteils durch stärkere Wechselwirkungen zwischen Verunreinigung und IL.

Eine typische Verunreinigung aus dieser Kategorie stellt 1-Methylimidazolium (MIM) dar, welches als Ausgangsmaterial für die Alkylierungsreaktion dient. Es besitzt einen hohen Siedepunkt von $T_s = 198 \text{ °C}$ und ist durch starke Wechselwirkungen mit der gebildeten IL nur schwer durch Destillation abzutrennen.

Daher ist es essentiell, um eine hohe Reinheit sicherzustellen, dass alle Edukte während der Synthese umgewandelt werden. Der Restgehalt an MIM einer IL kann durch NMR-Spektroskopie bis zu einem Detektionslimit von $0,01 \text{ mol}_{\text{MIM}} \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$ bestimmt werden. Alternativ kann der Restgehalt MIM mit der UV/vis-spektroskopischen Methode nach Hollbrey *et al.* bestimmt werden [47]. Hierbei bildet MIM mit Kupfer(II)chlorid einen farbigen Komplex (blau-grün), welcher einfach nachgewiesen werden kann. Ein umfassenderes Bild ermöglicht heutzutage der Einsatz von GC-Headspace Analysen und HPLC-Methoden, um organische Verunreinigungen bis in den unteren ppm Bereich zu detektieren.

Halogenide Verunreinigungen aus der Synthese

Reste von Halogeniden können aus der der zweistufigen Synthese von IL vorhanden sein. Üblicherweise wird in einem ersten Schritt das gewünschte Kation durch Alkylierung gebildet. Dies geschieht meist unter Einsatz von Alkylhalogeniden, wodurch ein Halogenid-Salz gebildet wird. Für eine halogenidfreie IL wie EMIMAc erfolgt in einem zweiten Reaktionsschritt ein Anionenaustausch. Diese Salzmetathese führt unter Verwendung von Silbersalzen zu besonders reinen IL, da diese Reaktion unter vollständigem Umsatz erfolgt und keine Edukte in der IL zurückbleiben. Aufgrund der teuren Silbersalze werden allerdings oft auch Blei- bzw. Natriumsalze verwendet, die durch ihre geringe Löslichkeit in der IL nicht komplett umgesetzt werden und somit als halogenide Verunreinigungen zurück bleiben [31,48]. Demnach können je nach Syntheseroute Spuren von Halogeniden vorhanden sein, welche mittels ionenchromatographischer Methoden bestimmt werden können und meist im unteren ppm Bereich liegen [49]. Aus der Literatur ist bekannt, dass Halogenide als Verunreinigungen die physikochemischen Eigenschaften einer IL stark beeinflussen, in der Übergangsmetallkatalyse als Katalysatorgift die Reaktivität verringern oder auch nucleophile Nebenreaktionen ermöglichen [31,50].

Chromophore und Farbe

Die Farbe von IL hängt stark mit den Synthesebedingungen zusammen, wodurch die Farbe eines Produkts je nach Herstellung von farblos über gelblich bis rot-braun reicht. So können durch hohe Reaktionstemperaturen während der Synthese zwar kurze Umsatzzeiten erzielt werden, jedoch ist das Produkt meist durch die Bildung von Chromophoren stark gelblich verfärbt. Durch milde Synthesebedingungen während der Alkylierungsreaktion sowie den Einsatz hochreiner Ausgangsmaterialien konnte gezeigt werden, dass Verfärbungen minimiert werden und eine fast durchsichtige IL erzielt werden kann. Für die Herstellung von IL ist daher ein Kompromiss aus Umsatzzeiten und Chromophorenanteil zu finden. Nockemann *et al.* weist darauf hin, dass dieser Ansatz nicht für größere Reaktionsgefäße geeignet ist, da es zu lokalen Hot-Spots kommen kann und die Bildung von Chromophoren mit der Größe des Reaktionsgefäßes steigt [23].

Die exakte chemische Natur der Chromophore ist bis heute nicht vollständig geklärt, wobei davon auszugehen ist, dass die Konzentration der Chromophore im unteren ppb Bereich liegt. Der Nachweis von Chromophoren ist durch übliche Analysemethoden bisher nicht möglich gewesen. Die UV/vis-Spektroskopie ermöglicht durch die hohe Sensitivität gegenüber gebildeten Chromophoren deren Nachweis, erlaubt jedoch keine konkreten Rückschlüsse auf den chemischen Aufbau [1,23]. Es ist anzunehmen, dass Chromophore aus Spurenrückständen der Einsatzstoffe, oder wahrscheinlicher aus der thermischen Zersetzung des Kations gebildet werden [14,38,39]. Wie anfällig eine IL auf die Bildung von chromophoren Verunreinigungen ist, wird größtenteils durch das Kation bestimmt. Demnach neigen pyridiniumbasierte IL eher zur Bildung von Chromophoren als imidazolbasierte IL [1,5]. Für viele Anwendungen ist die Anwesenheit von Chromophoren nicht störend, doch kann z. B. die spektroskopische Produkt- bzw. Reaktionsüberwachung mittels UV/vis-Spektroskopie beeinträchtigt werden. Weil die UV/vis-Spektroskopie besonders zur Beobachtung von Chromophoren zugänglich ist, wird das Verfahren im Folgenden genauer vorgestellt.

2.1.4 UV/vis-Spektroskopie zur Bestimmung von Verfärbungen in ionischen Flüssigkeiten

Die UV/vis-Spektroskopie eignet sich als physikalisch-chemische Analysemethode zur Quantifizierung von organischen oder auch anorganischen Substanzen. Dabei lassen sich die Wechselwirkung der Strahlungsenergie von Licht mit den Atomen oder Molekülen der zu untersuchenden Substanzen darstellen.

Chromophore Verunreinigungen in IL sind meist mit dem bloßen Auge sichtbar, weshalb sich die UV/vis-Spektroskopie besonders als Nachweismethode eignet. Die UV/vis-Spektroskopie nahe dem Bereich des sichtbaren Lichts deckt einen Spektralbereich von 200 nm bis 800 nm ab. Das sichtbare Licht erstreckt sich mit seinen Farbbereichen von Violett (400 nm) über Gelb (570 nm) bis Rot (750 nm). Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Energie der elektromagnetischen Strahlung umgekehrt proportional der Wellenlänge verhält. Dies wird durch Gl. (2-1) physikalisch beschrieben:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (2-1)$$

mit der Energie eines Lichtquants E , dem Planck'schen Wirkungsquantum $h=6,256 \cdot 10^{-34}$ Js der Lichtgeschwindigkeit $c=3 \cdot 10^8$ ms⁻¹ und der Wellenlänge λ . Die Beschreibung dieser erfolgt anhand von Extinktionsspektren, welche die gemessene Extinktion über der Wellenlänge darstellen. Durch Maxima der Lichtabsorption (Extinktionsmaxima) im Spektrum können Rückschlüsse auf die Konzentration gezogen werden.

Wenn Licht durch einen optisch dichteren Stoff fällt, ändert sich seine Geschwindigkeit und ein Teil der Strahlungsenergie wird absorbiert. Das Verhältnis aus einfallender Lichtstärke vor der Messlösung I_0 zur Lichtstärke nach der Messlösung I wird in Gl. (2-2) als Absorptionsgrad A definiert:

$$A = \frac{I}{I_0}, \quad (2-2)$$

ebenso ist die Weglänge des Lichtes durch den absorbierenden Stoff in einer Küvette direkt proportional zum Absorptionsgrad A . Die natürliche Lichtreizwahrnehmung beruht auf einem logarithmischen Zusammenhang nach dem psychochemischen Grundgesetz, weshalb die mathematische Beschreibung ebenfalls durch logarithmische Kenngrößen mit dem Lambertschen Gesetz Gl. (2-3) beschrieben wird [51]:

$$\Delta E = k \cdot E_0 \cdot \Delta x, \quad (2-3)$$

wobei ΔE die absorbierte Energiedifferenz beschreibt, E_0 die eingestrahlte Energie, Δx die Schichtdickendifferenz zweier absorbierender Schichten ist und k die Proportionalitätskonstante.

Für den Grenzfall sehr kleiner Schichtdicken, kleiner Energiedifferenzen und der direkten Proportionalität der eingestrahnten Energie W zur Lichtstärke I kann Gl. (2-3) zu Gl. (2-4) umgeformt werden:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k \cdot d}, \quad (2-4)$$

hierdurch kann der Zusammenhang zwischen Schichtdicke d und Lichtstärke I beschrieben werden. Durch Umstellen und Umrechnen in dekadische Logarithmen folgt die bekannte Form des Lambertschen Gesetzes Gl. (2-5).

$$-\lg \frac{I}{I_0} = k \cdot 2,30259 \cdot d. \quad (2-5)$$

Der Umrechnungsfaktor (Modul) vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus wird durch den Faktor 2,30259 beschrieben. Die Konstante k wird Absorptionskonstante bezeichnet und ist stoffabhängig sowie von der Konzentration der absorbierenden Lösung. Demnach kann die Absorptionskonstante k nach dem Beerschen Gesetz Gl. (2-6) berechnet werden [52].

$$k = \varepsilon \cdot c, \quad (2-6)$$

hierbei ist k abhängig vom molaren Extinktionskoeffizienten ε und der Konzentration in der Lösung c . Durch Einsetzen der Gl. (2-6) in Gl. (2-5) und Berücksichtigen der Umrechnung von natürlichem in dekadischen Logarithmus entsteht das Lambert-Beersche Gesetz, welches die Grundlage der UV/vis-Spektroskopie bildet und im Extinktionsbereich von ca. 0,01 bis ca. 2 linear verläuft, Gl. (2-7):

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (2-7)$$

Der negative dekadische Logarithmus der Lichtstärke (Transmission) wird als Extinktion E bezeichnet und das Gesetz vereinfacht sich zu Gl. (2-8) [53]:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (2-8)$$

Der molare Extinktionskoeffizient ε beschreibt die molekularen Wechselwirkungen des Analyten und ist von der Wellenlänge der verwendeten Lichtstrahlung abhängig.

Durch die hohe Sensitivität der UV/vis-Spektroskopie können chromophore Verunreinigungen im ppb Bereich detektiert werden. In der Literatur wird angenommen, dass der molare Extinktionskoeffizient von Chromophoren besonders hoch ist. In einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm besitzen imidazolbasierte IL eine hohe Extinktion. In gewissem Maße ist diese Extinktion intrinsisch durch das Imidazolium als aromatischer Kohlenstoffring abzuleiten. Durch Studien mit reinem MIM zeigten Paul *et al.* die Ähnlichkeit der Spektren beider Stoffe [54,55]. Das Extinktionsmaximum des Imidazoliumkations ohne Beeinflussung durch das Anion liegt daher bei einer Wellenlänge von 211 nm und lässt sich aus π - π^* Wechselwirkungen der Kohlenstoffdoppelbindung des Imidazoliumkation ableiten [21,56]. Für die spektroskopischen Eigenschaften bedeutet dies, dass keine imidazolbasierten IL mit einer vernachlässigbaren Extinktion im Wellenlängenbereich größer 300 nm möglich sind. Oft bildet sich eine Art Schulter des Extinktionsverlaufs, welche sich bis in den Bereich des sichtbaren Lichts erstreckt und die IL gelblich erscheinen lässt. Diese Verbreiterung des Imidazoliumpeaks bei 211 nm lässt sich durch verschiedene assoziierte Formen des Imidazoliumkation beschreiben. Diese unterscheiden sich in ihrer energetischen Elektronenverteilung im Molekül [54,55,57,58].

Berthon *et al.* zeigten, dass degradierte Formen des Imidazoliumkation, erzeugt durch Gamma-Bestrahlung, zu einer sichtbaren Verfärbung führen können. Durch Gammastrahlen entstehen Imidazolium-Radikale bzw. Carbene, wodurch aromatische Dimere gebildet werden [39]. Diese Strukturen besitzen Stickstoffheteroatomen und sind bekannt für ihren sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten im UV/vis-Spektrum. Der spektrale Verlauf durch Chromophore verunreinigter IL ähnelt dem des degradierten Imidazoliumkations sehr stark. Somit ist

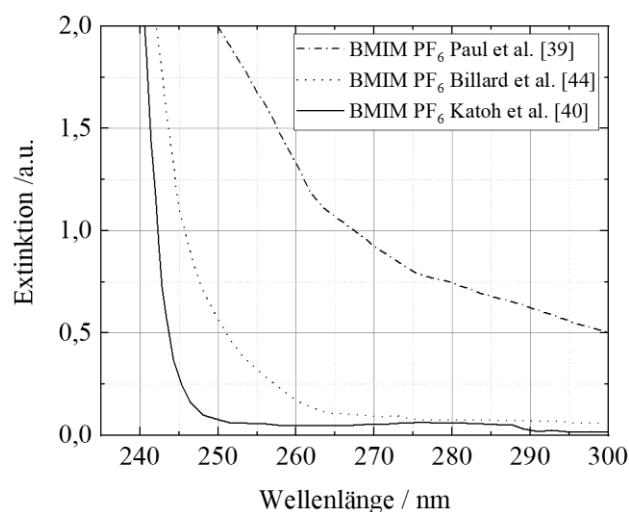


Abbildung 2-3: Extinktionsspektren der ionischen Flüssigkeit BMIM PF₆ durch verschiedene Synthesen hergestellt in verschiedenen Reinheiten. Die Spektren wurden in einer 1 cm Quarzglasküvette vermessen und nachgezeichnet aus der Literatur [21].

anzunehmen, dass Chromophore in imidazolbasierten IL ebenso aus hochreaktiven Carbenen des Kations gebildet werden [21,39].

Der Wellenlängenbereich größer 250 nm lässt sich im Falle von imidazolbasierten IL gut zur Analyse von Chromophoren nutzen, wie in Abbildung 2-3 zu erkennen. Die ionische Flüssigkeit BMIM PF₆ wurden spektroskopisch vermessen. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass ein breites Tailing durch Chromophore Verunreinigungen zu beobachten ist [21]. Billard *et al.* und Nockemann *et al.* [22,23] zeigten, dass der Wellenlängenbereich größer 250 nm sensitiv für chromophore Verunreinigungen ist. Die adsorptive Reinigung imidazolbasierter IL besitzt einen großen Einfluss auf den genannten Wellenlängenbereich und ist je nach verwendetem Adsorbens unterschiedlich stark ausgeprägt.

2.1.5 Rezyklierung und Reinigungsverfahren ionischer Flüssigkeiten

Der hohe Preis einiger IL unter dem Druck der Wirtschaftlichkeit sowie Nachhaltigkeit führt zu Bestrebungen, IL zu rezyklieren und erneut einzusetzen. In der Celluloseauflösung wird z. B. EMIMAc für ca. 250 € pro 100 g IL eingesetzt. Die breite Anwendung imidazolbasierter IL spiegelt sich auch in der guten Rezyklierbarkeit in einigen Anwendungen wieder [6,59]. Dafür muss das Arbeitsmedium (IL) im Kreis geführt und das Produkt kontinuierlich abgetrennt werden. Die Produktabtrennung kann durch Verfahren der Extraktion, Destillation oder Membranverfahren geschehen. Z. B. wird die geringe Löslichkeit des Übergangsmetallkatalysators in der organischen Phase im Gegensatz zur guten Löslichkeit in der IL-Phase genutzt, um die Rezyklierbarkeit wirtschaftlicher zu gestalten [59]. Zusätzlich bieten Membranverfahren eine vielversprechende Möglichkeit, IL bzw. Produkt kontinuierlich aus dem Prozess zu schleusen. Leichtflüchtige Substanzen können destillativ abgetrennt werden, da die IL einen sehr geringen Dampfdruck aufweist.

Die Reinigung der IL ist für einen Kreisprozess ein Schlüsselkriterium, um die Anreicherung von Verunreinigungen zu vermeiden. Somit müssen die aus Kapitel 2.1.3 betrachteten Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungsverfahren abgetrennt werden können genauso auch eventuelle Nebenprodukte aus Zerfallsreaktionen durch thermische Belastung. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lösungsmitteln unterscheiden sich IL unter anderem dadurch, dass sie meist nicht direkt durch Destillation abgetrennt werden können. Daher werden nachfolgend alternative Reinigungsverfahren aus der Literatur dargestellt.

Destillation zur Entfernung flüchtiger Substanzen

Die Destillation eignet sich besonders, um leichtflüchtige Verunreinigungen aus der IL zu entfernen. Der Destillationsaufwand ist abhängig von Konzentration, Dampfdruck und Wechselwirkungen der Verunreinigung mit der IL. Das Abtrennen von Lösemittelresten aus der Synthese oder Waschschritten ist damit gut möglich und kann durch den Einsatz von Stickstoff als Strippinggas noch gesteigert werden [60,61]. Für Verunreinigungen, wie MIM aus der Synthese von alkylierten EMIM Salzen, mit einer hohen Siedetemperatur von 198 °C und starken Wechselwirkungen mit der IL selbst ist es jedoch eher ungeeignet. In besonderen Fällen kann die IL selbst durch Destillation in einem Kugelrohr aufgereinigt werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur für besonders temperaturstabile IL anwendbar, da hierzu Temperaturen von 300 °C und

Drücke von 0,1 mbar nötig sind um im Labormaßstab Destillationsraten von (0,02 - 0,12) g h⁻¹ zu erzielen [2]. Die destillative Reinigung der meisten imidazolbasierten IL ist aufgrund der begrenzten Temperaturstabilität des Kations nicht darstellbar [62].

Die Entfernung von Wasser aus IL, besonders für hygroskopische imidazolbasierte IL, erfolgt durch Destillation. Dazu muss die IL, in Abhängigkeit der abzutrennenden Wassermenge, auf mindestens 70 °C für mehrere Stunden erwärmt werden. Auch kontinuierliche Anwendungen unter Verwendung von Fallfilmverdampfern zeigen die Eignung des Verfahrens zur Entwässerung von IL auf Wassergehalte $x_w < 0,01 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ [44,63]. Doch auch dabei kann es je nach IL und Zielwassergehalt zu Filmtemperaturen größer 140 °C kommen, wodurch die thermische Stabilität von z. B. EMIMAc bereits überschritten wird.

Extraktion von Halogeniden

Halogenide Verunreinigungen aus der Anionen-Metathese führen zur Veränderung der physikochemischen Eigenschaften der IL, was dazu führt, dass die Prozessaufgabe meist nicht erfüllt wird [31]. Diese Art der Verunreinigungen können bei wasserunlöslichen IL sehr gut durch Waschschrte mit Wasser entfernt werden. Problematisch ist dies für wasserlösliche imidazolbasierte IL. Hier können nur durch den Einsatz von Silbersalzen während der Synthese halogene Verunreinigungen minimiert werden. Die Konzentration lässt sich mittels ionenchromatographischer Methoden überwachen [49,64,65].

Schmelzkristallisation zur Reinigung mit hoher Selektivität

Die Schmelzkristallisation eignet sich zur Aufkonzentrierung bzw. Steigerung der Reinheit von organischen Chemikalien wie auch IL. Dabei wird eine Schmelze kontrolliert abgekühlt und teilweise kristallisiert. Die entstehende kristalline Phase ist anschließend reiner als die Schmelze, denn die Bildung der festen Phase erfordert eine hohe räumliche Ordnung der Moleküle im Kristallgitter. Moleküle mit abweichender Größe und oder Form passen somit nicht in das Kristallgitter. Daher bietet das Verfahren eine höhere Selektivität gegenüber der Destillation oder auch Extraktion. König *et al.* 2008 zeigte, dass das Reinigungsverfahren zur kontinuierlichen Steigerung der Reinheit von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid anwendbar ist. Dabei konnte die Reinheit auf über 99,9 % im kg-Maßstab erhöht werden. Mit dem vorgestellten Verfahren können Verunreinigungen aus der Synthese wie MIM gut abgetrennt werden. Der Verlauf der Reinigung wurde über die Extinktion bei einer Wellenlänge von 320 nm beobachtet. Während der Aufkonzentrierung der IL steigt auch die Viskosität stark an, wodurch die Filmbildung beeinträchtigt wird und für hochreine IL zu beachten ist [66]. Hinderlich ist ebenso, dass IL bei Raumtemperatur meist sehr viskos sind und auch als stark unterkühlte Flüssigkeit mit einem sehr niedrigen Schmelzpunkt vorliegen können [23,67].

Membranverfahren zur spezifischen Abtrennung von Verunreinigungen

Auf der einen Seite besitzen IL einen vernachlässigbaren Dampfdruck, wodurch die Abtrennung von leichtflüchtigen Verunreinigungen gut machbar ist. Andererseits kann die geringe Flüchtigkeit der IL zur Herausforderung werden, wenn die Verunreinigung ebenfalls geringe Flüchtigkeit besitzt, wie Kohlenhydrate oder langkettige Alkohole bzw. Salze. Bei dieser Konstellation der Trennaufgabe kommt die Destillation an ihre Grenzen und alternative Aufreinigungsverfahren

müssen eingesetzt werden. Dazu werden Membranverfahren zur Reinigung und Wiederverwendung von IL untersucht [68–70]. Durch eine selektive Membran können Stoffgemische bzw. verunreinigte IL in Permeat und Retentat getrennt werden. Die Trennung erfolgt nicht nur nach Molekülgröße, auch die Ladung ist entscheidend. So können auch mono- bzw. divalente Spezies getrennt werden [71]. Die Effektivität des Trennverfahrens beruht auf der für eine Trennaufgabe spezifischen Membran sowie der Eigenschaften des Lösungsmittels, Verunreinigung und IL [68]. Für die Abtrennung von einer breiten Reihe von Verunreinigungen mit vielleicht sehr ähnlichen Molekülgrößen und Ladungen ist das Verfahren eher ungeeignet.

Adsorptive Reinigungsverfahren

In Kapitel 2.1.3 wurde dargestellt, dass der Ursprung und die chemische Natur von chromophoren Verunreinigungen in IL nicht genau bekannt und durch heutige Analysetechniken nicht nachweisbar sind, doch können sie in bestimmten Anwendungsszenarien stören. In Kapitel 2.2.2 wird gezeigt, dass sich Chromophore speziell in einem Kreislaufprozess anreichern und auch Produkteigenschaften verändern. In diesem Fall verfärbten sich neben dem EMIMAc auch die hergestellten Celluloseacetatfasern bräunlich. Da die Literatur davon ausgeht, dass chromophore Verunreinigungen der IL chemisch sehr ähnlich sind und nicht destillativ abgetrennt werden können, steht die adsorptive Reinigung von IL seit einiger Zeit im Fokus der Untersuchungen, um vielfältige Verunreinigungen abzutrennen. Dadurch können hochreine IL für spektroskopische Anwendungen wie etwa zur Onlineüberwachung von organischen- bzw. IL katalysierten Reaktionen [72]. Die Behandlung von IL mit Aktivkohle zur Entfernung von Chromophoren wurde bereits 2002 vor dem Hintergrund beschrieben, dass die Synthesebedingungen zur Herstellung transparenter IL optimiert und mit Aktivkohle behandelter IL verglichen werden [23]. Dabei adsorbieren Chromophore an der Oberfläche von Aktivkohle, wodurch die IL im Bereich des sichtbaren Lichts transparenter wird. Das erhaltene Extinktionsspektrum transparenter IL unterscheidet sich, ob syntheseoptimiert oder durch verschiedene Materialien (Adsorbentien) gereinigt. Es wird empfohlen, die verfärbte IL mit Aktivkohle für ca. 24 h zu mischen und anschließend durch Aluminiumoxidfilter zu reinigen [73]. Die Reinigung der IL wurde jedoch meist nur als Mittel zum Zweck betrachtet, um transparente IL für den spektroskopischen Einsatz bereit zu stellen. Nach der Reinigung mit Silica oder Aluminiumoxid kann es zu Partikelkontaminationen durch die Adsorbentien in der IL mit einem Partikeldurchmesser $d_p < 200$ nm kommen. Im Gegensatz dazu scheint Aktivkohle diese Verunreinigungen nicht zu zeigen. Weiterhin können diese Partikel einen nachweisbaren Einfluss auf elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften der gereinigten IL zeigen [25,74]. So kann unter anderem das Kristallisationsverhalten der IL in der Anwesenheit von Nanopartikeln abweichen.

Earle *et al.* beschäftigte sich verstärkt mit der Entfernung von Chromophoren aus IL. Dazu wurden Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Aktivkohle in einer Laborsäule zur Reinigung kleiner Mengen getestet [24]. Aufgrund der hohen Viskosität und Oberflächenspannung der IL wurde Dichlormethan zugesetzt. Die effektive Entfernung von Chromophoren sowie die wiederholte Nutzung der Laborsäule ohne Veränderung des Reinigungsergebnisses wurden gezeigt. Auch die Trennung mittels einer C_{18} -Säule wurde untersucht und mit Reinigungsverfahren durch andere Adsorbentien verglichen [26]. Dabei zeigt Aktivkohle das beste Reinigungsergebnis zur Entfernung von Chromophoren. Die Auftrennung von Verunreinigungen aus IL mit starken Wasserstoffbrückenbindungen sowie starken Anionen kann der Einsatz einer C_{18} -Säule (Octadecylsilan, ODS)

vorteilhaft sein. Es wird davon ausgegangen, dass es zur Konkurrenz zwischen Chromophoren und dem starken Anion der IL an der Adsorbensoberfläche kommt, z. B. bei Halogeniden- oder Phosphinat-Anionen [24,26]. Die Reinigung imidazolbasierter IL mit Adsorbentien, im besonderen Aktivkohlen, vermögen die Extinktionsbande bei 250 nm bis 300 nm zu verringern und die Lösungen von gelblich bis transparent erscheinen zulassen. Die Extinktionsbande ist charakteristisch für die Umverteilung der Elektronendichte in aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringen [22]. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass imidazolbasierte IL mit einer vernachlässigbaren Extinktion im Wellenlängenbereich von < 300 nm nicht möglich sind. Weiterhin zeigte Anthony *et al.* [56], dass das Reinigungsverfahren im Besonderen zur Entfernung von Halogenen aus der Synthese geeignet ist. Die Erkenntnisse wurden später durch Billard *et al.* [22] bestätigt.

Adsorption zur Abtrennung von IL aus Abwasserströmen ist ein bekanntes Anwendungsszenario, um die Ausbreitung in der Umwelt zu vermeiden. Aktivkohlen als Adsorbens sind aufgrund ihrer großen Oberfläche sowie spezifischen Oberflächenmodifikation ein beliebtes Adsorbens aus der Wasseraufbereitung. Lemus *et al.* zeigte, dass die chemische Zusammensetzung der Aktivkohleoberfläche durch spätere Aktivierungsverfahren beeinflusst werden kann, wodurch der pH Wert bzw. die Polarität der Aktivkohle verändert wurde, um strukturell unterschiedliche IL zu adsorbieren [75]. Kinetische Untersuchungen zeigen, dass hydrophobe IL besonders gut an Aktivkohlen adsorbieren. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die intrapartikuläre Diffusion von Chromophoren im Porennetzwerk des Adsorbens den gesamten adsorptiven Entfärbungsprozess limitiert. Besonders bei großen, verzweigten, organischen Molekülen ist dieses Verhalten zu beobachten, was auch auf imidazolbasierte Kationen zutrifft.

2.2 Alte und neue Wege zur Cellulosefaserherstellung

Das Nachhaltigkeitsbestreben der heutigen Gesellschaft treibt die Entwicklung weg von petrochemischen nicht wiederverwertbaren Polymeren, welche noch 82 % (im Jahr 2014) zur weltweiten Faserproduktion beitrugen, hin zu nachwachsenden Polymeren [76]. Alternativen bieten Biopolymere, welche als natürliche Ressource erneuerbar sind, z. B. Cellulose, Chitin/Chitosan, Stärke oder auch Kreatin, und somit die Umweltauswirkungen verringern. Cellulose ist mit 700.000 Milliarden Tonnen das weltweit am häufigsten vorkommende Biopolymer mit dem größten Potential für den industriellen Bedarf [77]. Eine auf industriellem Maßstab verbreitete Anwendung findet die Cellulosefaserherstellung mit Hilfe des Viskose-Prozesses. Dabei ist die Herstellung von Viskosefasern aus Cellulose ein schwieriger sowie mehrstufiger Prozess. Cellulose besteht aus β -1,4-glykosidisch verknüpften D-Glukoseeinheiten und bildet untereinander ein starkes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen aus, welches während des Lösungsvorgangs von Cellulose durch das Lösungsmedium aufgespalten werden muss [78]. Zur Lösung von Cellulose werden daher aggressive Substanzen eingesetzt und es fallen große Abwassermengen durch den gleichzeitig großen Frischwasserbedarf an. Unter ökologischen Gesichtspunkten ist der Viskose-Prozess daher umstritten und steht dem Nachhaltigkeitsgedanken entgegen. So werden kommerzielle Lösungsmittelsysteme wie Kohlenstoffdisulfid, *N,N*-

Dimethylacetamid/Lithiumchlorid, Dimethylsulfoxid/Tetrabutylammoniumfluorid und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) mit deutlich negativen Umweltauswirkungen eingesetzt [79].

Industriell weit verbreitet ist der Lyocell-Prozess, welcher das Lösemittel NMMO einsetzt und einige Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Viskose-Prozess bietet. So ist er durch wenige Prozessstufen leicht darstellbar und das Lösungsmittel kann sehr gut zurückgewonnen und rezykliert werden, wodurch die Umweltauswirkungen minimiert werden. Allerdings zeigt auch der Einsatz von NMMO Nachteile. Im Besonderen ist der Prozess anfällig für Nebenreaktionen mit der Cellulose und durch thermische Autokatalyse des Lösungsmittels selbst erfordert es ein hohes Maß an Sicherheitstechnik [10,80,81]. Um die Nachteile derzeitig industriell etablierter Prozesse zu umgehen, treibt die Forschung und Entwicklung den Einsatz von IL als Lösungsmedium von Cellulose voran.

2.2.1 Potentiale ionischer Flüssigkeiten in der Celluloseveredlung und der Faserherstellung

Ein stark ausgeprägtes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken macht die Lösung von Cellulose in Wasser und herkömmlichen organische Lösungsmedien praktisch unmöglich. Um Cellulose jedoch umfangreich und spezifisch funktionalisieren zu können rücken *Green Solvents* wie IL in den Fokus der Industrie.

Der Einsatz von IL als direktes physikalisches Lösungsmedium oder auch Reaktionsmedium bietet die Möglichkeit, ökonomische und ökologische Aspekte der Cellulosefaserherstellung zu verbessern. Hieraus eröffnen sich neue Wege für die Cellulosechemie. Durch z. B. moderate Reaktionsbedingungen in einigen IL wird die Herstellung ansonsten thermodynamisch instabiler Cellulosederivate ermöglicht [18]. Für die Cellulosefaserherstellung finden speziell imidazolbasierte IL aufgrund ihrer besonders guten Lösungseigenschaften Anwendung. Im Gegensatz zu herkömmlichen chemischen Lösungsmedien ist die Löslichkeit von Cellulose in imidazolbasierten IL stark erhöht und wird größtenteils durch das Anion und das Lösungsmittel bestimmt [12,18]. IL mit einem Chlorid-Anion ermöglichen Celluloselösungen (Spinnlösung) bis zu $0,25 \text{ g}_{\text{Cellulose}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$, können allerdings zu korrosiven und toxischen IL führen, weshalb Acetate oft eine bessere Wahl darstellen [82,83]. Am besten untersucht sind IL mit einem Kation der Klasse 1,3-Dialkylmethylimidazolium.

Weiterhin sind durch den Einsatz von IL die erhaltenen Fasereigenschaften wie Feinheit, Zähigkeit, Dehnung, E-Modul vergleichbar bzw. leicht verbessert, siehe Tabelle 2-1. Neben den günstigen physikochemischen Eigenschaften der IL sind weitere Randbedingungen für ihre besonders gute Eignung als direktes Lösungsmedium von Bedeutung: kein Celluloseabbau, stabile Spinnlösungen, einfache Verarbeitung, einfache Celluloserückgewinnung durch Fällung in Wasser, keine toxischen/korrosiven Substanzen z. B. EMIMAc. Das Prozesshandling der Spinnlösung ist stark viskositätsabhängig und kann durch einen breiten Temperaturbereich der IL eingestellt werden.

Tabelle 2-1: Vergleich des konventionellen Lösungsmittel NMMO-Monohydrat und einiger imidazolbasierter ionischer Flüssigkeiten anhand charakteristischer Werte zur Lösungsherstellung, dem Spinnprozess und der erhaltenen Fasereigenschaften für Zellstoff.

Lösungsmittel	NMMO ·H ₂ O	BMIM Cl	EMIM Cl	BMIM Ac	EMIM Ac
Lösungseigenschaften					
Cellulose Konz. [%]	10,0-13,5	13,6	15,8	18,9	10,0-19,6
Stabilisator	+	-	-	-	-
Lösungstemperatur [°C]	90-130	90-130	90-130	90-130	90-130
Lösungszeit [h]	2-5	2-3	2-3	2-3	1-3
Spinnparameter					
Luftspalt [mm]	10 oder 40	80	55	70	10 oder 40
Spinnbadtemperatur [°C]	55 oder 94	116	99	98	99
Fasereigenschaften					
Feinheit [dtex]	1,49-4,7	1,46	1,84-3,47	1,64	1,76-4,1
Zähigkeit (trocken/nass) [cN tex ⁻¹]	25,9/23,1	33,1/-	22,0/29,5	25,1/-	24,6/21,4
Dehnung (trocken/nass) [%]	8,5/9,7	13,1/-	12,9/13,7	15,5/-	11,2/5,2
Wasseraufnahme (WRV) [%]	70,1-79,5	64,6	68,2	71,4	68,1-78,6
Quelle	[10,84]	[82,84]	[84,85]	[84]	[10,84]

2.2.2 Thermische Belastung ionischer Flüssigkeiten während der Cellulosefaserherstellung

Neben den industriell etablierten Prozessen der Cellulosefaserherstellung wie dem Viskose- oder Lyocell-Prozess bietet der Einsatz ionischer Flüssigkeiten die bereits erwähnten Vorteile. Aufgrund des hohen Preises sehr spezifischer IL als *Designer Solvents* mit nur kleinen Produktionsvolumina beschränken sich Untersuchungen meist auf den Labor oder Miniplant Maßstab. Ein etabliertes Verfahren der Cellulosefaserherstellung mit IL ist das Trocken-Nass-Spinnverfahren, welches in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt ist.

- 1) Im ersten Schritt erfolgt die Herstellung der Spinnlösung durch Lösen der Cellulose erst in Wasser und anschließend in der eingesetzten IL. Die Quellung der Cellulose in Wasser sorgt dafür, dass das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Celluloseeinheiten durch Einlagerung von Wasser geschwächt wird. Anschließend wird wässrige IL Lösung hinzugegeben und mit einem Knetersystem fein verteilt sowie überschüssiges Wasser unter erhöhter Temperatur und Vakuum anschließend verdampft [84]. Dadurch ordnet sich die eingesetzte IL innerhalb des komplexen Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen an [82,83,86]. Zurück bleibt eine hochviskose Celluloselösung in IL, welche als Spinnlösung bezeichnet wird. Zur Herstellung von Celluloseacetatfasern im hier betrachteten Beispiel erfolgt die Lösungsherstellung mit der ionischen Flüssigkeit EMIMAc.
- 2) Anschließend wird die Spinnlösung in ein beheiztes Hochdruckkolbensystem überführt (Spinndüse), welches auf Temperaturen von 80 °C bis 120 °C temperiert werden kann. Da

zur Verarbeitung der Spinnlösung eine bestimmte Viskosität nötig ist, wird diese in Abhängigkeit des Cellulosegehalts über die Temperatur eingestellt. Während des Spinnprozesses wird die Spinnlösung durch eine Lochmatrize gepresst und es bilden sich feine Cellulose/IL-Fasern aus. Der Luftspalt nach der Matrize beeinflusst maßgeblich die Zeit der Faserausrichtung und somit die mechanischen Eigenschaften wie unter anderem Dehnung und Festigkeit.

- 3) Die Cellulose/IL-Fasern werden in ein Wasserbad gefällt, wodurch Celluloseacetat als Faser ausfällt. Anschließend kann es nötig sein, die Fasern erneut mit Wasser zu waschen, um restliche IL auszuwaschen. Das hydrophile EMIMAc löst sich im Wasserbad und wird anschließend recycelt. Der Wassergehalt der IL-Lösung kann durch Verdampfung verringert werden.

Wird die IL nach der Faserherstellung recycelt und erneut für die Herstellung der Spinnlösung mit Cellulose eingesetzt, können Veränderungen beobachtet werden. So reichern sich chromophore Verunreinigungen durch die Kreisführung von EMIMAc an, wodurch die Farbe des eingesetzten EMIMAc von hellgelb zu dunkelbraun wechselt. Chromophore können einerseits aus der thermischen Beanspruchung der Spinnlösung bei 80 °C bis 120 °C im Hochdruckkolbensystem stammen. Speziell für EMIMAc hat Kapitel 2.1.2 gezeigt, dass die thermische Stabilität bereits bei 102 °C kritisch zu bewerten ist. Andererseits kann es zu Nebenreaktionen zwischen Cellulose und IL allgemein kommen. Hier hat vor allem Ebner *et al.* [19] gezeigt, dass für 1,3-Dialkylimidazolium IL es an der C2 Position des Kations zu Nebenreaktionen mit der Cellulose kommen kann. Weiterhin verfärbt sich die EMIMAc Lösung durch den mehrfachen Einsatz mit steigender Prozesszeit dunkelbräunlich, wodurch die Celluloseacetatfasern ebenfalls ihre Farbe ändern von weiß zu braun, zu sehen in Abbildung 2-4 A und B. Zusätzlich verschlechtern sich mechanische Fasereigenschaften und das Prozesshandling durch vermehrten Faserabriss an der Spinnndüse.

Aus diesem Grund wird die Möglichkeit zur Integration einer Reinigungsstufe im Prozessfließbild Abbildung 2-4 untersucht. Die Chromophorenbildung soll durch die Reinigungsstufe inline

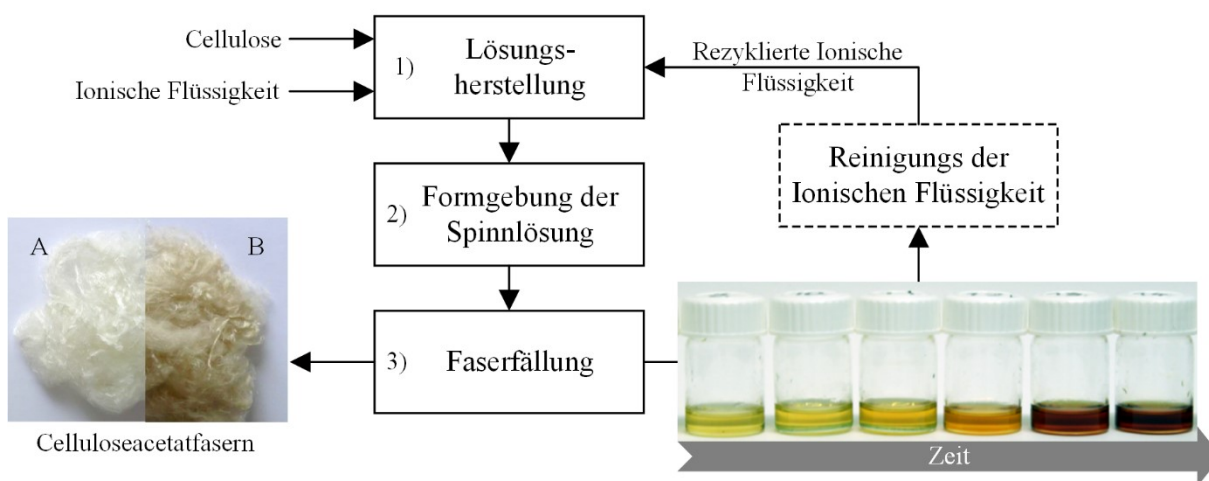


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Trocken-Nass-Spinnprozesses zur Cellulosefaserherstellung mittels ionischer Flüssigkeiten. Die Darstellung der Prozessveränderung durch den wiederholten Einsatz von EMIMAc sind einerseits die Bildung und Anreicherung von Chromophoren mit der Prozesszeit sowie die Veränderung der Fasereigenschaften von A nach B.

verringert werden. Dadurch soll die Prozesszeit zum Einsatz der rezyklierten ionischen Flüssigkeit verlängert und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses gesteigert werden.

2.2.3 Nebenreaktionen ionischer Flüssigkeiten mit Cellulose

Heinze *et al.* 2015 [18] zeigten, dass IL nicht immer die unreaktiven Lösungsmittel sind, als die sie früher betrachtet wurden. So stören IL während des Lösungsvorgangs von Cellulose das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, größtenteils bestimmt durch das Anion der IL. Das nicht derivatisierende Lösungsmittel IL kann trotzdem kovalente Bindungen mit Cellulose eingehen, wie bereits in der Literatur diskutiert. Bereits erwähnt wurde die mögliche Nebenreaktion imidazolbasierter IL mit Cellulose. Dabei beschreibt Ebner *et al.* [19], dass speziell 1,3-Dialkylsubstituierte Imidazolium-Kationen an der C2-Position anfällig für die Reaktion mit dem reduzierenden Ende der Cellulose (OH-Gruppe) sind. Basen wie z. B. 1-Methylimidazol als Verunreinigungen aus der Synthese begünstigen die Bildung einer direkten Kohlenstoffbindung [19]. Durch Substitution eines Alkylrests an der C2-Position der IL kann diese Nebenproduktbildung weitestgehend umgangen werden. Weiterhin konnte bei der chemischen Modifizierung von Cellulose in EMIMAc beobachtet werden, dass auch das Acetat-Anion zu Nebenreaktionen neigt [87].

2.3 Physikalische Adsorption als Reinigungsverfahren

In den vorangegangenen Abschnitten wurden spezielle Eigenschaften von IL vorgestellt, unter anderem auch ihr geringer Dampfdruck. Dies erschwert die destillative Aufreinigung von IL. Weiterhin wurde aus der Literatur gezeigt, dass imidazolbasierte IL eine begrenzte thermische Stabilität aufweisen, wodurch schonende Reinigungsverfahren zu favorisieren sind. Unter anderem wurden alternative Reinigungsverfahren, wie die Schmelzkristallisation, vorgestellt, wodurch gute Reinheiten des Endproduktes erzielt werden können. Der breite Übergangsbereich des fest-flüssig Aggregatzustands vieler IL erschwert dieses Verfahren. Ebenso liegen IL in einem weit unterkühlten Bereich noch flüssig vor. Das Verfahren der Adsorption eignet sich unter diesen Voraussetzungen besonders zur schonenden Stofftrennung aus einer IL-Lösung, z. B. zur Produktabtrennung aus einer IL-Lösung während einer Katalyse [6], zur Abtrennung der IL selbst aus Abwasserströmen [88] oder der Entfernung von Verunreinigungen selbst [17]. Hierzu werden im Folgenden die Grundlagen der Adsorption als Reinigungs- und Trennverfahren vorgestellt und anschließend Aktivkohle als Adsorbens näher betrachtet. Im weiteren Verlauf werden die Dynamik der Adsorption in einem Festbett sowie verschiedene kinetische Modelle zur Betrachtung des Stofftransports vorgestellt.

Das thermodynamische Trennverfahren der Adsorption bezeichnet die Anreicherung eines Stoffes (Moleküle) an der Oberfläche bzw. Grenzfläche eines Feststoffs. Die Anlagerung aus der Gasphase ist möglich, jedoch wird für den folgenden Verlauf die Anlagerung aus der Flüssigphase beschrieben. Adsorption tritt an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff auf, kann aber auch anstatt eines Feststoffs an einer Flüssigkeitsoberfläche auftreten. Für den Fall mehrerer,

konkurrierender Stoffe wird dies als Ko-Adsorption bezeichnet. Durch relativ schwache Wechselwirkungen, wie z. B. Van-der-Waals Kräfte hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Coulombwechselwirkungen von Ladungsverteilungen im Molekül, reichern sich Moleküle an der Feststoffoberfläche an. Grundsätzlich ist die Desorption der entgegengerichtete Prozess der Adsorption, wobei diese im Gleichgewicht stehen und somit immer zusammen zu betrachten sind. Damit ist der Prozess der physikalischen Adsorption reversibel und die Bindungsenergie liegt typischerweise im Bereich von 1 bis dem 1,5-fachen der Verdampfungsenthalpie Δh_v , absolut ca. 4 kJ mol^{-1} bis 40 kJ mol^{-1} . Ein besonderer Fall ist die Chemisorption, bei der die Anreicherung durch kovalente Bindung an der Feststoffoberfläche hervorgerufen wird. Dieser Prozess ist irreversibel und die Adsorptionsenthalpie liegt um eine Größenordnung über der von schwach wechselwirkenden physikalischen Adsorption [89].

Schematisch sind die Vorgänge der Ad- und Desorption in Abbildung 2-5 beschrieben. Im betrachteten Beispiel zeigt die Adsorption die Anlagerung eines Stoffes (Adsorptiv) aus der Flüssigphase an die Feststoffoberfläche (Adsorbens). Das Adsorptiv liegt als Lösung in der Flüssigphase vor und nähert sich der Feststoffoberfläche durch z. B. Diffusion. Wenn es für das Adsorptiv energetisch günstig ist, wird es adsorbiert, andernfalls dominieren repulsive Kräfte, so dass es zurückgestoßen wird. Kommt es zur Adsorption, wechselwirkt das Adsorptiv mit dem Adsorbens und die Bindungsenergie E_{Bind} wird frei. Dabei werden durch das Adsorptiv vorher gebundene Lösungsmittelmoleküle von der Adsorbensoberfläche verdrängt. Thermodynamisch ist der Prozess der Adsorption exotherm. Aufgrund der hohen Wärmekapazität von Flüssigkeiten, anders als bei der Gasphasenadsorption, kann die frei gesetzte Wärme gut an die umgebende Flüssigkeit abgegeben werden. Zur Desorption muss diese Energie mindestens wieder zugeführt werden. Näherungsweise ist die freiwerdende Energie während der physikalischen Adsorption gleich der nötigen Desorptionsenergie. Steht das Adsorptiv mit der Feststoffoberfläche in Wechselwirkung wird es als Adsorbat bezeichnet. Diese kann jedoch abweichen, weil das Adsorbat an der Adsorbensoberfläche meist räumlich verändert vorliegt bzw. dissoziiert oder energetisch durch benachbarte Moleküle beeinflusst wird. Adsorbierte Moleküle sind nicht fest an der Adsorbensoberfläche gebunden, sondern können sich, z. B. durch Oberflächendiffusion, auf

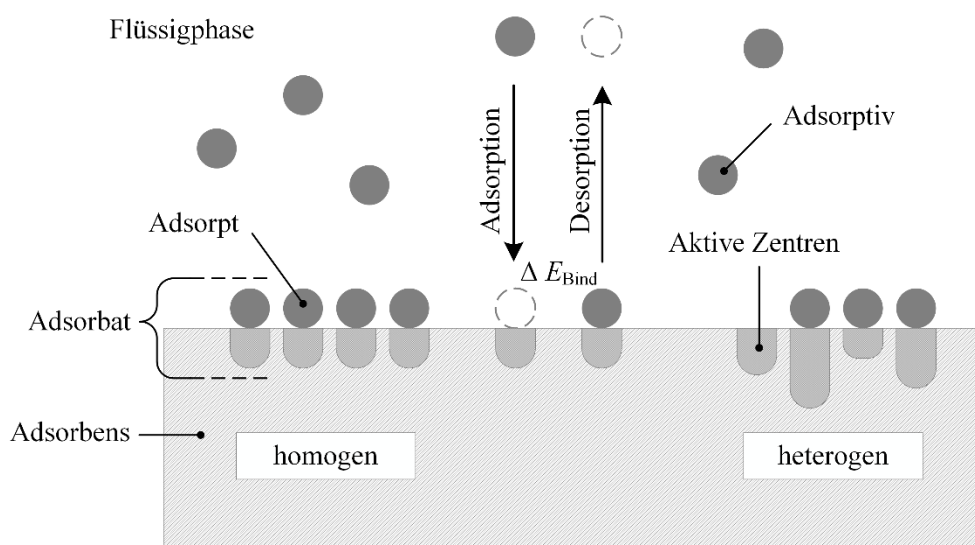


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Adsorptionsvorgangs in der Flüssigphase und der relevanten Begriffe, nach [90].

ihr entlang bewegen. Im Idealfall bildet sich eine monomolekulare Schicht des Adsorptivs auf der Adsorbensoberfläche aus. Durch starke Wechselwirkungen des Adsorptivs untereinander können auch teilweise Kondensationseffekte beobachtet werden.

Die Beschreibung der stoffspezifischen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens im Gleichgewichtszustand aus Ad- und Desorption erfolgt durch Isothermen, Isobaren oder Isochoren. Diese können je nach Stärke und Art der Wechselwirkungen unterschiedliche Formen ausprägen. Die Lage des Gleichgewichts wird durch Druck, Temperatur und Konzentration beeinflusst sowie der Größe und energetischen Beschaffenheit der Adsorbensoberfläche. Die Darstellung erfolgt dabei üblicherweise mit Hilfe der Beladung, der Stoffmenge n_i bezogen auf die Adsorbensmasse m_a . Weiterhin lässt sich anhand der temperaturabhängigen Darstellung bei konstanter Adsorbensbeladung n_i/m_a mit Isosteren die Adsorptionswärme bestimmen. Mit steigender Temperatur steigt die kinetische Energie der Moleküle und das Adsorptionsgleichgewicht verschiebt sich in Richtung Desorption, weshalb die Beladung sinkt.

Die Leistungsfähigkeit eines Adsorbens hängt stark vom jeweiligen Einsatzzweck, der Prozessaufgabe, aber auch essentiell von dessen Eigenschaften ab. Typische Adsorbentien sind Aktivkohlen, Silica Gel, Aluminiumoxid, Ionenaustauscher Harze oder auch Zeolithe. Sie unterscheiden sich in charakteristischen Größen, dem Porenvolumen, der Porenstruktur, der spezifischen Oberfläche, der chemischen Oberflächenbeschaffenheit und weiteren. Je nach Anwendungsfall wird das Adsorbens als Granulat oder Pulver bzw. immobilisiert als extrudierte Pellets, Kugeln, bzw. Fasern eingesetzt. Für die Adsorption ist eine große, poröse innere Oberfläche von Vorteil, um so viele Adsorptionsplätze bereit zu stellen.

2.3.1 Eigenschaften von Aktivkohle und ihre Oberflächenbeschaffenheit

Aktivkohlen bestehen aus kohlenstoffhaltigen Materialien. Verbreitete Ausgangsmaterialien sind Kohlen, Kokosnussschalen, Holz oder Biomasse. Diese wird bei 600 °C - 900 °C thermisch verkohlt und anschließend aktiviert. Während der Aktivierung werden größtenteils teerartige Produkte aus der Pyrolyse entfernt und es entsteht ein verzweigtes Porennetzwerk. Grundsätzlich kommen dafür zwei Verfahren zur Anwendung [91].

- 1) Bei der physikalischen Aktivierung wird das Ausgangsmaterial durch einen Gasstrom aktiviert. Dafür werden Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder Wasserdampf verwendet, um bei Temperaturen von bis zu 1200 °C die Oberfläche zur Oxidation und Entfernung von ungeordneten Kohlenstoffclustern zu bringen. Dadurch entsteht ein hierarchisches Porennetzwerk mit einer großen inneren Oberfläche.
- 2) Die chemische Aktivierung nutzt unter anderem Phosphorsäure, Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid, um das Ausgangsmaterial zu imprägnieren. Anschließend wird das Material unter einem Stickstoffstrom auf Temperaturen von 450 °C – 900 °C erhitzt. Dabei laufen Verkohlung und Aktivierung simultan ab.

Aus chemischer Sicht besteht Aktivkohle aus elementaren Graphitkristallen, die in zufälliger Anordnung Zwischenräume bilden, das Porennetzwerk. Das amorphe Material weist daher viele Gitterfehler auf. Die hierarchische Porenstruktur besteht aus größeren Makroporen (> 50 nm), Mesoporen (4 nm -50 nm) und Mikroporen (< 4 nm). Die Porenradienverteilung hängt stark vom eingesetzten Ausgangsmaterial sowie dem Aktivierungsverfahren ab, wodurch Eigenschaften wie

spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porosität und Kapazität der Aktivkohle variiert werden können [91]. Standardmäßig ist die Adsorption an Aktivkohle aufgrund der breiten Porenradienverteilung und durch die Wechselwirkung des Adsorptivs über Van-der-Waals Kräfte eher unspezifisch. Eine Alternative stellen daher kohlenstoffhaltige Molekularsiebe mit einer definierten Porenstruktur dar.

Die Oberfläche von Aktivkohlen ist aufgrund des Kohlenstoffs eher unpolar. Durch Oxidationsprozesse an der Oberfläche während der Aktivierung kann Sauerstoff angelagert werden und die Oberfläche wird eher polarer. Aufgrund dessen sind Aktivkohlen hydrophob und werden besonders zur Abtrennung von organischen Molekülen eingesetzt. Unter anderem in der Wasseraufbereitung [92], zur Entkoffeinierung von Kaffee [93] oder der Entfärbung von Säften [93] aber auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie [94]. Die Adsorptionsleistung wird hierbei maßgeblich durch die innere Oberfläche ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) bestimmt [95].

Der Vergleich verschiedener Adsorbentien erfolgt daher über deren spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung, um nur einige zu nennen. Die Charakterisierung erfolgt über Quecksilberintrusionsmessungen oder Sorptionsisothermen mit flüssigem Stickstoff bei 77 K.

2.3.2 Kinetische Modelle und die Beschreibung des Stofftransports

Während der Adsorption wandert das Adsorptiv aus der flüssigen Bulkphase zu einem Adsorptionsplatz auf der Feststoffoberfläche, dem Adsorbens. Dieser zeitliche Konzentrationsverlauf kann durch die Adsorptionskinetik beschrieben werden und wird zu einem großen Teil durch die Wechselwirkungen des Adsorptivs und dem Adsorbens bestimmt. Darüber hinaus sind die Stoffeigenschaften und die vorherrschenden Prozessbedingungen von Bedeutung. Der zeitliche Konzentrationsverlauf des Adsorptivs im Adsorbens wird durch verschiedene Stofftransportphänomene bestimmt [90]:

- Filmdiffusion oder auch Grenzfilmdiffusion aus der ideal durchmischten Bulkphase durch die Grenzschicht des Adsorbenskorn. Die Dicke des Grenzfilms wird unter anderem durch Stoffeigenschaften und Prozessbedingungen beeinflusst. Dies wird als äußerer Stofftransport bezeichnet.
- Die Diffusion im Porensystem des Adsorbens wird als innerer Stofftransport bezeichnet bzw. auch als intrapartikulärer Stofftransport, da er im Porensystem des Adsorbenskorn stattfindet.
- Die Anlagerung des Adsorptivs an die innere Oberfläche des Adsorbens, womit der eigentliche Adsorptionsvorgang an einem aktiven Zentrum auf dem Adsorbens bezeichnet wird.
- Die Oberflächendiffusion des Adsorbats auf dem Adsorbens erfolgt unter anderem durch den *hopping* Mechanismus von einem aktiven Zentrum zu einem nahegelegenen [96].

Die beschriebenen Stofftransportphänomene beeinflussen den zeitlichen Konzentrationsverlauf des Adsorptivs in der Bulkphase (die Adsorptionskinetik), wobei der am langsamsten ablaufende Schritt geschwindigkeitsbestimmend für den gesamten Prozess der Adsorption ist. Die mathematische Beschreibung dieser Phänomene kann durch kinetische Modelle erfolgen und ermöglicht es, Adsorptionsapparate für eine bestimmte Prozessaufgabe auszulegen. In der Literatur finden

sich eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der Adsorptionskinetik an einer festen Oberfläche. Grundlegend können diese in Reaktions- und Diffusionsmodelle unterteilt werden [97]. Reaktionsmodelle bieten hierbei eine schnelle und einfache Anwendung zur Beschreibung der Adsorptionskinetik. Alle auftretenden Stofftransportphänomene werden hierbei in Summe betrachtet. Eine bessere Differenzierung bieten Diffusionsmodelle, welche die auftretenden Stofftransportphänomene getrennt voneinander mathematisch beschreiben. Die für diese Arbeit relevanten Modelle werden nachfolgend erläutert.

Modell pseudo-1. Ordnung

Lagergren stellte 1898 einen Ansatz zur kinetischen Beschreibung mit der Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung für die Adsorption von Oxalsäure und Malonsäure an Aktivkohle vor, welcher zu den Reaktionsmodellen gehört. Das Modell beschreibt die Anlagerung aus der flüssigen Phase und wird auch als *Modell pseudo-1. Ordnung* bezeichnet. Es ist wie folgt definiert [98]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) . \quad (2-9)$$

Die Gleichgewichtsbeladung wird durch q_e beschrieben, q_t gibt die zeitabhängige Beladung des Adsorbens wieder und t die Zeit. Gleichzeitig definiert eine pseudo-Geschwindigkeitskonstante k_1 der 1. Ordnung alle auftretenden Stofftransportphänomene gemeinsam. Das Modell definiert die Triebkraft des Adsorptionsprozesses als Differenz $(q_e - q_t)$. Gl. (2-9) kann unter den Randbedingungen $t=0$ s bis $t=t$ und q_t von 0 bis q_t integriert werden und folgt in der linearisierten Form Gl. (2-10):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t . \quad (2-10)$$

Für die Prüfung des Modells werden die Messdaten in der logarithmierten Form aufgetragen, wodurch idealerweise ein linearer Zusammenhang ersichtlich ist. Häufig findet das Modell Anwendung zur Beschreibung des Adsorptionsvorganges von Verunreinigungen, wie Metallionen, organischen Verbindungen oder Farbstoffen aus wässriger Lösung [99].

Lagergren-Modell

Eine Abwandlung des Modells pseudo-1. Ordnung wird als *Lagergren-Modell* bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^n , \quad (2-11)$$

mit der Adsorbatkonzentration im Gleichgewicht q_e , dem Adsorptionsparameter n und zur Zeit t als q_t . Auch hier erfasst die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_s alle Stofftransportphänomene des Adsorptionsprozesses in Summe. Die Triebkraft wird als $(q_e - q_t)^n$ definiert. Auch hier wird Gl. (2-11) unter denselben Randbedingung des Modells pseudo-1. Ordnung integriert und linearisiert. Die Prüfung der Messdaten auf diese Modellannahme erfolgt schließlich nach Gl. (2-12):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^n} + \frac{t}{q_e} . \quad (2-12)$$

Modell pseudo-2. Ordnung

Fast ein Jahrhundert später wurde das kinetische *Modell pseudo-2. Ordnung* von Ho und McKay als Erweiterung des Modells 1. Ordnung vorgestellt [100]. Das kinetische Modell der pseudo-2. Ordnung wird entsprechend Gl. (2-13) definiert:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 . \quad (2-13)$$

Auch hier gibt q_e die Adsorbatkonzentration im Gleichgewicht zur Zeit t als q_t wieder und k_2 wird als pseudo Geschwindigkeitskonstante eingeführt und wird durch alle Stofftransportphänomene bestimmt. Die Triebkraft des Adsorptionsprozesses wird hierbei durch $(q_e - q_t)^2$ beschrieben. Das Modell stammt aus der Beschreibung des Anlagerungsprozesses von divalenten Metallionen an Torf. Unter der Annahme, dass dieser Prozess als Reaktion 2. Ordnung definiert ist, wurde die Chemiesorption von Metallionen an Torf als geschwindigkeitslimitierend bestimmt [101]. In der linearisierten Darstellung ergibt sich Gl. (2-14):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} . \quad (2-14)$$

Modell nach Weber und Morris

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Reaktionsmodellen bieten die nun folgenden Diffusionsmodelle einen differenzierten Einblick in die ablaufenden Stofftransportvorgänge. Im Allgemeinen sind dies der äußere Stoffübergang, der innere Stofftransport und der Adsorptionsvorgang selbst. In der Flüssigphase wird meist angenommen, dass der eigentliche Anlagerungsprozess des Adsorptivs am aktiven Zentrum so schnell abläuft, dass er an der beobachteten Adsorptionskinetik keinen signifikanten Einfluss hat [97]. Somit sind der äußeren Stofftransport sowie der intrapartikuläre (innere) Stofftransport meist geschwindigkeitslimitierend und können durch Diffusionsmodelle beschrieben werden.

Weber und Morris stellten ihr Modell zum *intrapartikulären Stofftransport* 1963 als methodischen Ansatz vor [102]. Demnach wird die Beladungsänderung zum Gleichgewicht als eine Funktion von $(Dt/r^2)^{1/2}$, mit r als Radius des Adsorbenspartikels und D der effektive Diffusionskoeffizient des Adsorptivs innerhalb des Porenraums im Adsorbenspartikel beschrieben. Darin wurde gefunden, dass die Anlagerung des Adsorptivs an das Adsorbens meist der Proportionalität $t^{1/2}$ nach Gl. (2-15) folgt:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C . \quad (2-15)$$

Der Parameter k_{id} wird als intrapartikuläre Geschwindigkeitskonstante bezeichnet und beschreibt den Stofftransport. Die Konstante C zeigt an, dass der Achsenabschnitt nicht durch den Ursprung verlaufen muss. Dies ist der Fall, wenn der intrapartikuläre Stofftransport nicht einzig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kinetik ist. Dann überlagern sich Filmdiffusion und intrapartikuläre Diffusion, wodurch der Achsenabschnitt C nicht durch den Ursprung verläuft. Der Absolutwert des Achsenabschnitts C ermöglicht Rückschlüsse auf die Dicke der Grenzschicht [103]. Je größer der Achsenabschnitt, desto ausgedehnter die Grenzschicht. Weiterhin zeigten Wu

und Tseng *et al.* [104], dass ein positiverer Achsenabschnitt C für eine besonders schnelle Adsorption steht.

Double Exponential Model

Das doppelt exponentielle Modell (engl. *double exponential model*, DEM) nach Wilczak und Keinath [105] beschreibt die Adsorptionskinetik als Überlagerung zweier Stofftransportmechanismen in der gesamten Adsorbensmasse und wurde z. B. zur Beschreibung des Anlagerungsprozesses von Kupfer und Blei an Aktivkohle verwendet. Hierbei erfolgt die Konzentrationsänderung in der Flüssigphase durch einen schnellen und einen langsamen Stofftransportschritt und laufen simultan ab. Der schnelle Schritt wird durch Filmdiffusion und den intrapartikulären Stofftransport bestimmt, wobei der langsame Schritt allein durch intrapartikuläre Diffusion bestimmt wird. Für diese Beschreibung der Entfärbungskinetik wird das Adsorbens fiktiv in zwei Reaktionszentren eingeteilt, ein Zentrum mit schneller Gleichgewichtseinstellung und ein Zentrum mit langsamer Gleichgewichtseinstellung. Über diese Modellvorstellung kann der Sorptionsvorgang mathematisch nach Gl. (2-16) ausgedrückt werden:

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_a} e^{(-K_1 t)} - \frac{D_2}{m_a} e^{(-K_2 t)}, \quad (2-16)$$

mit der Adsorbatkonzentration im Gleichgewicht q_e und der Adsorbensmasse m_a . Der schnelle bzw. langsame Mechanismus werden jeweils durch die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 beschrieben. Die Gleichgewichtsparameter D_1 und D_2 definieren den Unterschied zwischen dem Anfangsgehalt zum Gleichgewichtsgehalt, den Anteil eines jeden Stofftransportmechanismus. Es ist anzumerken, dass das Modell besonders zur Beschreibung langsamer Adsorptionskinetiken (über mehrere Tage) geeignet ist [105].

Linear Driving Force Modell

Das Linear Driving Force Modell (LDF) nach Glueckauf und Coates stammt aus der Chromatographie [106] und beschreibt die zeitliche Änderung der mittleren Adsorbatkonzentration in Gl. (2-17) wie folgt:

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = k_L [\bar{C}^* - \bar{C}(t)]. \quad (2-17)$$

Die räumliche Abhängigkeit der Adsorbatbeladung im Adsorbenspartikel wird vereinfacht betrachtet, durch die mittlere Adsorbatkonzentration innerhalb des Adsorbens \bar{C} zum Zeitpunkt t und \bar{C}^* als die Adsorbatkonzentration im Partikel, welche sich im Gleichgewicht mit der umliegenden Gasphase befindet. Das Modell geht davon aus, dass die Adsorbentemperatur konstant ist und keine Gradienten entlang des Partikelradius auftreten. Die Variable k_L wird als effektiver LDF Stofftransportkoeffizient bezeichnet und beinhaltet alle Stofftransportwiderstände. Das Modell ist analytisch lösbar, einfach und physikalisch konsistent [107–109]. Aus diesen Gründen wird es oft eingesetzt, um kinetische Verläufe der Adsorption bei geringer Rechenleistung schnell zu beschreiben.

Die mittlere Adsorbensbeladung zur Zeit t wird durch $\bar{n}(t) = \bar{C}(t)/\rho_p$ gegeben, mit der Dichte des Adsorbenspartikels ρ_p . Durch Integration von Gl. (2-17) ergibt sich Gl. (2-18):

$$f(t) = 1 - e^{-k_L t}. \quad (2-18)$$

Anzumerken ist, dass für den Fall einer Stofftransportlimitierung der Adsorptionsrate das Modell pseudo-1. Ordnung bzw. der Lagergren Ansatz mit $n=1$ in den LDF Ansatz übergehen. Hierbei ist der äußere Stofftransportwiderstand gleich null weshalb der gesamte Widerstand im Adsorbens liegt und daher folgt:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) = k_s(q_e - q_t)^{n=1} = k_L(q_e - q_t) \quad (2-19)$$

2.3.3 Mechanistisches Entfärbungsmodell und Datenanpassung

Die Entfärbung von EMIMAc basiert auf zwei überlagerten Mechanismen (i) und (ii):

- (i) zum einen die Entfärbung durch chemische Alterung von Chromophoren und zum anderen
- (ii) die Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren am Adsorbens Aktivkohle.

Diese beiden Mechanismen lassen sich in einem zwei Boxen-Modell getrennt voneinander betrachten. Allgemein lässt sich die zeitliche Änderung der Extinktion E in der flüssigen Bulkphase durch die individuellen Beiträge durch Alterung und Adsorption wie folgt beschreiben:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Alterung}} + \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Adsorption}} \quad (2-20)$$

Hierbei laufen beide Mechanismen getrennt voneinander ab, wobei die Alterung in der flüssigen Bulkphase stattfindet und die physikalische Adsorption im Pellet, wie in Abbildung 2-6 dargestellt. Es ist anzunehmen, dass auch die Flüssigkeit im Porensystem des Adsorbens eine Alterung erfährt. Dies wird im Modell nicht berücksichtigt, wobei der zu erwartende Einfluss sehr gering sein sollte, da sich weniger als 8 % des gesamten Flüssigkeitsvolumens eines Batch-Ansatzes in den Poren befindet.

Die Beschreibung der Extinktionsänderung durch thermische Alterung von Chromophoren kann durch eine reversible Bildungs- und Alterungsreaktion 1. Ordnung erfolgen:

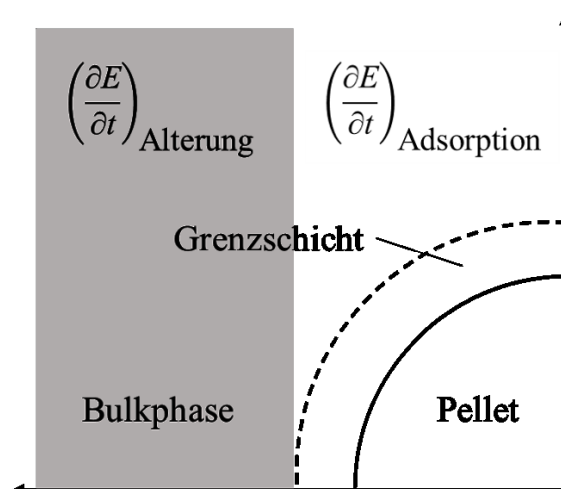
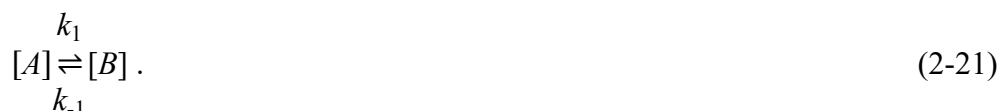


Abbildung 2-6: Mechanistische Modellvorstellung zur zeitlichen Änderung der Extinktion durch chemische Alterung von Chromophoren sowie physikalische Adsorption am Adsorbens in einem zwei Boxen-Modell.



Während der Alterung können sich Chromophore mit der Konzentration $[A]$ chemisch verändern und wandeln sich zu $[B]$, wodurch die detektierte Extinktion von $[A]$ sinkt. Dies wurde anhand von experimentellen Daten aus Kapitel 4.3.5 (Abbildung 4-12) beobachtet. Der Alterungsprozess wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 definiert. Mit steigender Temperatur wird die Bildung von Chromophoren begünstigt und kann über die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} beschrieben werden. Diese Bildung von Chromophoren wurde bereits in der Literatur beschrieben [14] und wird in dieser Arbeit bei 120 °C beobachtet, siehe Kapitel 4.1 (Abbildung 4-2).

Mit diesen Annahmen kann die zeitliche Änderung der Konzentration von $[A]$ beschrieben werden:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] , \quad (2-22)$$

weiterhin können die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} zur Beschreibung der Bildung und Alterung von Chromophoren zusammengefasst werden:

$$k' = k_1 + k_{-1} . \quad (2-23)$$

Wobei die Bildung und auch Alterung für $t \rightarrow \infty$ einem Gleichgewichtswert $[A]_\infty$ entgegenstrebt. Somit kann der zeitliche Verlauf der Extinktion $[A]$ mit der bekannten Anfangskonzentration $[A]_0$ wie folgt dargestellt werden:

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot e^{-k't} . \quad (2-24)$$

Eine ausführliche Herleitung des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes befindet sich im Anhang 8.1. Weil der in Batchversuchen zeitlich bestimmte Extinktionsverlauf von EMIMAc-Lösungen während der Reinigung einem Chromophorengleichgewicht entspricht, ergibt sich für die Darstellung der Extinktion äquivalent:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Alterung}} : E(t) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \cdot e^{-k't} . \quad (2-25)$$

In dieser Schreibweise kann der Beitrag der thermischen Alterung aus Gl. (2-20) beschrieben werden. Darüber hinaus werden im Anhang 8.2 weitere, typische Reaktionsordnungen in ihrer linearisierten Form mit Datenpunkten aus Batchversuchen verglichen.

Die Beschreibung der physikalischen Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle geschieht unter einigen Annahmen. Aktivkohle besitzt energetisch gesehen eine eher inhomogene Oberfläche mit verschiedenen aktiven Gruppen. Dadurch resultieren unterschiedlich starke Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Adsorbens [92,116]. Weiterhin sind Chromophore eher größere Molekülverbindungen als die reine ionische Flüssigkeit EMIMAc. Der Adsorptionsvorgang des Adsorptivs am aktiven Zentrum selbst wird hier als unendlich schnell betrachtet und beeinflusst die Kinetik somit nicht signifikant. Demnach wird die Kinetik hauptsächlich durch den äußeren sowie den inneren Stofftransport bestimmt. Entfärbungsversuche mit Aktivkohle haben gezeigt, dass die Änderung der Extinktion über mehrere Tage bis Wochen stattfindet, die Kinetik somit sehr langsam abläuft. Es ist anzunehmen, dass zwei Mechanismen mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit überlagert auftreten und die physikalische Adsorption bestimmen.

Zur Beschreibung dieses Adsorptionsverhaltens eignet sich besonders das Double Exponential Model (DEM) [92,117]. Hierbei werden zwei zeitlich stark unterschiedliche Stofftransportmechanismen betrachtet:

- einen schnellen Mechanismus: Hierbei durchwandert das Adsorptiv die Grenzschicht um ein Adsorbenspellet und dringt in die ersten Makro- und Mesoporen hinein. Dieser Mechanismus wird durch den äußeren- sowie den inneren Stofftransport bestimmt.
- Einen langsamen Mechanismus: Nachfolgend dringt das Adsorptiv in die Mikroporen des Adsorbens ein und wechselwirkt mit einem aktiven Zentrum. Dieser Mechanismus wird unter den oben getroffenen Annahmen allein durch den intrapartikulären Stofftransport der Chromophore im Porensystem der Aktivkohle bestimmt.

Dadurch stellt sich ein Gleichgewicht nur sehr langsam ein und die beobachtete Kinetik erstreckt sich über einen breiten Zeitrahmen. Die mathematische Beschreibung der Extinktionsänderung durch physikalische Adsorption kann durch das DEM wie folgt beschrieben werden und läuft in der gesamten Adsorbensmasse m_a ab:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Adsorption}} : E(t) = \Delta E_{\text{GGW}} \cdot \frac{D_1}{m_a} e^{(-K_1 t)} - \frac{D_2}{m_a} e^{(-K_2 t)} . \quad (2-26)$$

Hierbei wird der zeitabhängige Extinktionsverlauf durch die Extinktionsänderung im Gleichgewicht durch physikalische Adsorption als $\Delta E_{\text{GGW}} = q_e$ definiert und entspricht einem Grenzwert der Funktion. Beide Stofftransportmechanismen werden jeweils durch eine Exponentialfunktion beschrieben, welche das Erreichen des Grenzwertes beeinflusst. Jeweilig im Exponenten des Funktionsteils bestimmt die Geschwindigkeitskonstante K_1 bzw. K_2 den zeitlichen Einfluss eines Mechanismus. Hinzu kommt ein Gleichgewichtsparameter vor die Exponentialfunktion D_1 bzw. D_2 , welcher die Differenz aus Anfangsgehalt zu erreichtem Gleichgewichtswert ΔE_{GGW} definiert. Beide kinetischen Schritte laufen simultan ab.

Zur Datenanalyse wurde das Programm OriginPro 2018G der Fa. Origin Lab Corporation, Northampton, MA (USA), angewandt. Die Modellanpassung der Gl. (2-25) und (2-26) erfolgte über die Fehlerquadratminimierung nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus (Abbruchkriterium: Residuen $< 1 \cdot 10^{-9}$) unter Verwendung der gewichteten Fehlerbalken.

2.3.4 Dynamik der Adsorption

Die technische Anwendung der Adsorption findet häufig in einem Adsorber statt. Dabei wird eine kompakte Schüttung des Adsorbens kontinuierlich durchströmt. In dieser Arbeit soll der Fokus auf der Flüssigphasenadsorption liegen, weshalb der Adsorber von einer Flüssigkeit mit einem Adsorptiv durchströmt wird. Am Eintritt ist die Konzentration des Adsorptivs c_{ein} hoch und wird innerhalb der Schüttung durch Adsorption verringert. Am Austritt des Adsorbers wird die Konzentration des Adsorptivs mit c_{aus} bezeichnet. Aufgrund der oben beschriebenen Adsorptionskinetik hervorgerufen durch Stofftransportwiderstände unterscheidet sich die Konzentration c im Adsorber mit Zeit und Ort, siehe Abbildung 2-7. Mit der Zeit erschöpft sich die Kapazität der Schüttung am Adsorbereintritt durch den Adsorptionsvorgang bis sich ein Gleichgewicht einstellt und das Adsorbens vollständig beladen ist. Räumlich unterscheidet sich die Beladung der

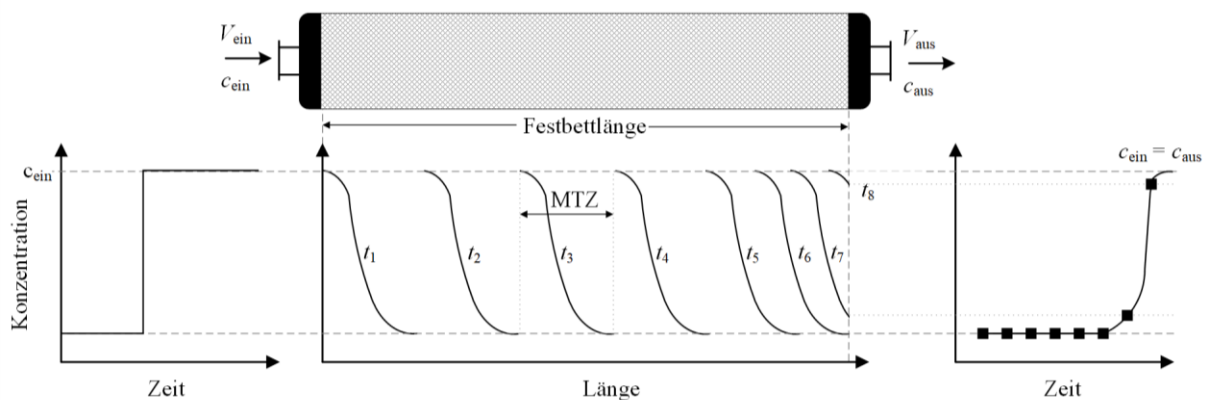


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs durch einen Adsorber. Am Adsorbereingang wird eine Sprungfunktion der Konzentration c_{ein} aufgegeben. Die Massentransferzone (MTZ) wandert mit der Zeit durch das Festbett. Wenn die MTZ das Festbettende erreicht hat, kommt es zum Durchbruch und die Ausgangskonzentration c_{aus} steigt bis zum vollständigen Durchbruch $c_{\text{aus}} = c_{\text{ein}}$ an.

Adsorbenspartikel im Adsorber durch die Gleichgewichtseinstellung und die Adsorptionskinetik, wodurch sich ein Konzentrationsgradient ausbildet. Der Bereich des Konzentrationsprofils wird als Massentransferzone oder *mass transfer zone* (MTZ) bezeichnet. Vor der MTZ ist der Adsorber vollständig beladen und befindet sich im Gleichgewicht, weshalb dieser Bereich auch als *equilibrium zone* (EZ) bezeichnet wird. Nach der MTZ ist der Adsorber vollständig unbeladen. Durch diesen dynamischen Vorgang verschiebt sich das Konzentrationsprofil des Adsorptivs räumlich, hin zu tieferen Adsorbenschichten, was auch als örtliches Wandern des Konzentrationsprofils bezeichnet wird. Gelangt die MTZ ans Ende des Adsorbers steigt die Konzentration des Adsorptivs am Adsorborausgang an. Dieser Zeitpunkt wird als Durchbruch des Adsorbers definiert. Durchströmt weiterhin mit Adsorptiv beladene Flüssigkeit den Adsorber wird die Eingangskonzentration am Adsorborausgang $c_{\text{ein}} = c_{\text{aus}}$ erreicht und der Adsorber ist vollständig beladen. Die maximale Bettkapazität wird nur für den idealen Fall einer senkrechten Durchbruchkurve (DBK) erreicht. Der reale Fall sieht oft anders aus, sodass die DBK abgeflacht und somit die Kapazität des Festbetts verringert. Beeinflusst wird der Verlauf durch [89]:

- Die Abweichung des Strömungsprofils von einer idealen Kolbenströmung $w=f(r)$ führt zur Verbreiterung der MTZ. Unter anderem sorgt die axiale Dispersion für Durchmischung der idealen Kolbenströmung und verbreitert somit das Konzentrationsprofil (MTZ).
- Nichtisothermie, durch z. B. freiwerdende Adsorptionswärme, kann in der Flüssigphase durch die gute Wärmekapazität von Flüssigkeiten jedoch meist vernachlässigt werden.
- Schüttungsinhomogenität, kann zur Bildung von Kurzschlussströmungen und Ausbildung von Toträumen führen. Dadurch steht nicht die ganze Adsorbenschüttung für die Adsorption zur Verfügung.
- Isothermensteigung und Adsorptionskinetik bestimmen durch die Interaktion zwischen Adsorptiv und Adsorbens sowie die Stofftransportwiderstände den zeitlichen Verlauf.

Diese Phänomene führen zum Abflachen oder Kippen der DBK und Kapazität des Festbetts geht verloren. Mit welcher Geschwindigkeit sich die Konzentrationsfront durch den Adsorber bewegt ist abhängig von der Isothermensteigung am Konzentrationsniveau. Somit führt eine große Isothermensteigung zu großen Konzentrationsgradienten am Adsorbenskorn, wodurch ein großer

treibender Konzentrationsgradient entsteht. Dieser führt zu einer sich langsam durch den Adsorber bewegendem Konzentrationsfront (MTZ). Dieser Verlauf wird als für die Adsorption günstig beschrieben. Umgekehrt wandert eine kleine Isothermensteigung schnell durch den Adsorber und wird als ungünstig für die Adsorption bezeichnet [90].

Technisch gesehen würde der Adsorber nach dem Durchbrechen der Konzentrationsfront regeneriert bzw. desorbiert werden. Dies geschieht typischerweise durch Temperaturerhöhung oder durch ein Spülmedium, welches das Adsorptiv vom Adsorbens verdrängt.

2.4 Einordnung und Zielsetzung

Ionische Flüssigkeiten sind eine Klasse von Lösungsmitteln mit besonderen Eigenschaften in der Cellulosefaserherstellung im Hinblick auf Nachhaltigkeit, Funktionalisierbarkeit und somit auch Vielfalt. Die thermische Stabilität von IL wird in der Literatur systematisch überschätzt. Der Einsatz imidazolbasierter IL, wie EMIMAc als Lösungsmedium in der Cellulosefaserherstellung, ist begrenzt durch deren thermische Stabilität, welche als Funktion der Temperatur sowie Zeit aussagekräftiger ist. Durch thermische Belastung der ionischen Flüssigkeit EMIMAc bilden sich während der Cellulosefaserherstellung Chromophore, die den Prozess negativ beeinflussen und deren Abtrennung essentiell machen. Die Literatur macht deutlich, dass die chemische Natur von Chromophoren in imidazolbasierten IL nicht vollständig bekannt ist und diese in den geringen Konzentrationen im ppb-Bereich nicht nachweisbar sind. Die UV/vis-Spektroskopie mit ihrer hohen Sensitivität ist für deren Nachweis besonders geeignet. Weiterhin zeigt sich in der Literatur das Bild, dass die Reinheit von IL die physikochemischen Eigenschaften stark beeinflussen kann und daher dringend berücksichtigt werden sollte.

Thermische Reinigungsverfahren, wie die Destillation, sind aus den oben genannten Gründen nicht anwendbar, wodurch das Verfahren der Adsorption zur Abtrennung von Chromophoren favorisiert wird. Aktuelle Literatur betrachtet die adsorptive Reinigung von IL lediglich als Mittel zum Zweck, um spektroskopisch reine Flüssigkeiten herzustellen. Die Reinigung und der Mechanismus dahinter wurden bisher jedoch nicht in der Literatur beschrieben. Die Untersuchung von Prozessparametern zur Reinigung, der Bestimmung geschwindigkeitsbestimmender Schritte sowie die modellhafte Vorhersage können hierbei einen Mehrwert zur Auslegung und dem Betrieb einer adsorptiven Reinigung für imidazolbasierte IL bieten.

3 Material und Methoden

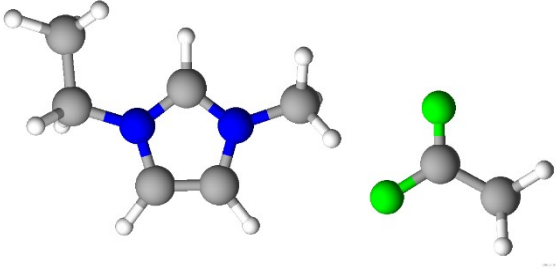
Nachfolgend wird die verwendete ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat anhand von charakteristischen Stoffwerten vorgestellt. Darüber hinaus wird untersucht, inwiefern sich die IL als Reinstoff verglichen mit der IL aus thermischer Belastung durch den Celluloseprozess verändert. Weiterhin werden untersuchte Adsorbentien anhand von charakteristischen Angaben vorgestellt und verglichen.

Die verwendeten Methoden zur Untersuchung der thermischen Belastung von EMIMAc, die Entfärbung von EMIMAc durch ein Adsorbentiencreening, die Entfärbungskinetik im statischen Batchexperiment sowie die dynamische Entfärbung im Festbett werden erläutert. Abschließend werden ein mechanistisches Entfärbungsmodell und die Datenverarbeitung vorgestellt.

3.1 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat

Als Vertreter der imidazolbasierten IL dient 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat, welches großes Forschungsinteresse im Bereich der direkten Celluloseauflösung zeigt. In Tabelle 3-1 sind charakteristische Stoffwerte des Reinstoffs 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat (EMIMAc) dargestellt. Der niedrige Schmelzpunkt T_m zeigt den breiten Temperaturbereich des flüssigen Aggregatzustands, dessen Bereich nach oben nur durch die beginnende Zersetzung bei $T_{1\%/10h} = 102\text{ °C}$ [14] begrenzt ist. Eine typische Eigenschaft von IL ist ihre hohe Viskosität, besonders als Reinstoff, für EMIMAc ist diese mit 144 mPa·s bei 25 °C vergleichbar mit Olivenöl. EMIMAc wurde von Fa. IoLiTec GmbH, Heilbronn (Deutschland) mit einer Reinheit größer 95 % bezogen. Kapitel 2.1.3 zeigte bereits, dass die Reinheit der IL deren Stoffeigenschaften stark beeinflusst. Typischerweise wird die Reinheit mittels Ionenchromatographie (IC) als An- und Kationenkonzentration dargestellt. Im Betrachteten Fall entspricht dies dem Acetat Anion und dem 1-Ethyl-3-Methylidazoilum Kation. Verunreinigungen aus der Synthese werden durch den Halogenidanteil erfasst.

Tabelle 3-1: Physikochemische Stoffeigenschaften des Reinstoffes 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat [110,111]. Stoffeigenschaften durch ^{a)} gekennzeichnet sind bei $p=1$ bar(abs) und $T=298,15$ K bestimmt. Das Molekulargewicht ^{b)} bezieht sich auf das Van-der-Waals Volumen. Ergänzend sind Angaben zur Reinheit zur hier verwendeten IL, ermittelt durch den Hersteller IoLiTec GmbH, Heilbronn (Deutschland) dargestellt.

Eigenschaft	Wert
IUPAC-Name	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat
Moleküldarstellung	
Strukturformel	$C_8H_{14}N_2O_2$
Abkürzung	EMIMAc
Molekulargewicht u [g mol ⁻¹]	170,212
Dichte ρ^a [kg m ⁻³]	1099 ± 2
Viskosität η^a [Pa·s]	$0,144 \pm 0,006$
Oberflächenspannung γ^a [N m ⁻¹]	$0,047 \pm 0,002$
Schmelzpunkt T_m [°C]	-20
$V_{\text{Molekül}}^b$ [Å ³]	115,53
Projektionsradius (Min/Max) [Å]	3,2 / 4,9
Projektionsfläche (Min/Max) [Å ²]	22,95 / 42,27
Herstellerangaben zur Reinheit	
NMR [%]	> 95,0
Acetat (IC) [%]	99,6
1-Ethyl-3-Methylimidazolium (IC) [%]	99,6
Halogenide (IC) [%]	< 1,0
Wassergehalt x_w [g _{Wasser} g _{ges} ⁻¹]	0,00385

EMIMAc wurde ohne weitere Vorbehandlung für thermische Belastungsversuche eingesetzt. Weiterhin wurde EMIMAc am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung, Rudolstadt (Deutschland), in Cellulosespinnversuchen thermisch belastet. Das zurückgewonnene, durch Chromophore verfärbte EMIMAc wurde für Entfärbungsversuche in einem Adsorbentien-screening zur Entfärbung sowie in statischen Batch- und dynamischen Festbettexperimenten eingesetzt. Eine Übersicht der Probenhistorie ist in Abbildung 3-1 A dargestellt und zeigt den Einsatz frischer EMIMAc-Lösung zur Herstellung von Celluloseacetatfasern über sieben Zyklen im Prozess nach Abbildung 2-4. Dazu gehört jeweils die Lösungsherstellung, Formgebung der Spinnlösung, Faserfällung und der Wiedereinsatz der IL im nächsten Zyklus. Die Herstellung und Verarbeitung der EMIMAc-Spinnlösungen im Celluloseprozess ist in der Literatur gut beschrieben, weshalb hier darauf verwiesen wird [84,85]. Während der Verarbeitung der EMIMAc-Spinnlösung kommt es zur Bildung von Chromophoren. Abbildung 3-1 A zeigt den steigenden Extinktionsverlauf bei 633 nm über der Zyklenzahl. In einem Zyklus wird die Spinnlösung bei ca. 120 °C über 8 h thermisch belastet.

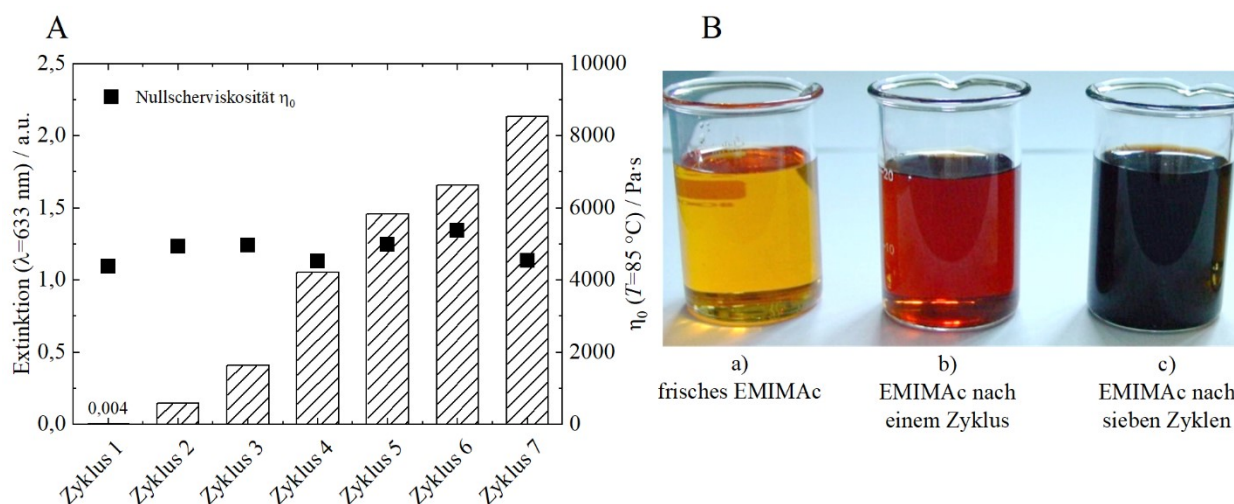


Abbildung 3-1: (A) Probenhistorie der eingesetzten EMIMAc-Lösung im Celluloseprozess aus thermischer Belastung mit einem mittleren Cellulosegehalt $c_{\text{cell}} = (0,152 \pm 0,002) \text{ g}_{\text{cell}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ über sieben Zyklen. Dargestellt sind die Extinktion bei $\lambda=633\text{ nm}$ sowie die Nullscherviskosität η_0 bei 85 °C . (B) EMIMAc-Lösung a) frisch, vor dem Einsatz im Celluloseprozess b) nach dem ersten Zyklus und c) nach sieben Zyklen.

Die Nullscherviskosität η_0 beschreibt das rheologische Verhalten der Celluloselösung bei 85 °C und ist über die Zyklenzahl ähnlich. Die Chromophorenbildung kann deutlich in Abbildung 3-1 B beobachtet werden. Als Referenz ist eine EMIMAc Lösung ohne thermische Beanspruchung (frisch) dargestellt. Verfärbte EMIMAc-Lösung wurde nach einem Zyklus bzw. nach sieben Zyklen für Entfärbungsexperimente verwendet und ist entsprechend gekennzeichnet.

3.1.1 UV/vis-Spektroskopie zur Bewertung von Verfärbungen

Chromophore Verunreinigungen durch thermische Belastung in EMIMAc sind bereits im sichtbaren Bereich des Lichts (ca. $350 - 750\text{ nm}$) mit bloßem Auge zu erkennen, wie in Abbildung 3-1 B dargestellt. Daher eignet sich die UV/vis-Spektroskopie besonders zur Analyse dieser Verunreinigungen. Die photometrische Untersuchung flüssiger IL-Proben erfolgte im UV/vis-Spektroskop CE2041 der Fa. Cecil Instruments Ltd., Cambridge (United Kingdom). Alle Messungen wurden in einer Quarzglasküvette mit einer Weglänge von 1 cm durchgeführt. Als Referenzmessung diente bi-destilliertes Wasser, falls nicht anders angegeben. Die Messgeschwindigkeit des Spektrums betrug 10 nm s^{-1} über den Messbereich von 200 nm bis 1000 nm . Um den linearen Bereich des Lambert-Beerschen Gesetzes Gl. (2-8) zu gewährleisten wurden Proben bei Bedarf mit bi-destilliertem Wasser verdünnt.

In Abbildung 3-2 links sind die UV/vis-Spektren von EMIMAc nach unterschiedlicher thermischer Belastung abgebildet. Charakteristisch für alle Verläufe ist eine Art Flanke, welche zu höheren Wellenlängen hin abflacht. Diese Flanke verschiebt sich mit thermischer Beanspruchung zu höheren Wellenlängen, weshalb die Extinktion im sichtbaren Bereich des Lichts ansteigt. Die Ursache liegt in der zunehmenden Bildung von Chromophoren mit steigender thermischer Belastung von EMIMAc [14,34,80]. Zur Referenz ist thermisch unbeanspruchtes EMIMAc als Reinstoff angegeben. Katoh *et al.* [21] zeigten, dass der hohe Extinktionsanstieg im ultravioletten Bereich des Reinstoffes intrinsisch durch das Imidazol-Kation hervorgerufen wird. Die Analyse der Chromophore anhand der Extinktion im UV/vis-Spektrum ist somit nicht spezifisch anhand

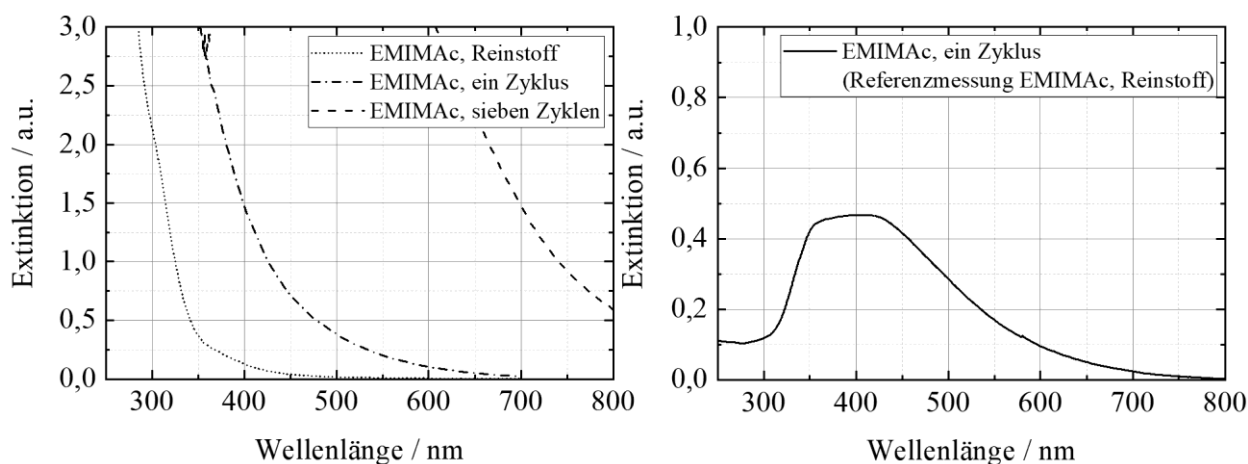


Abbildung 3-2: (links) Vergleich der UV/vis-Spektren von EMIMAc als Reinstoff wie vom Hersteller bezogen und nach thermischer Belastung durch einen bzw. sieben Zyklen im Celluloseprozess. Diese Messungen wurden bei einem Wassergehalt von $x_w=0,6 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ mit bi-distilliertem Wasser als Referenz durchgeführt, (rechts) ist die Extinktion von EMIMAc nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess mit einer Referenzmessung mit EMIMAc als Reinstoff dargestellt (volle Linie). Beide Abbildungen sind nicht direkt miteinander vergleichbar und sind über das Lambert-Beersche Gesetz Gl. (2-7) verknüpft.

eines Peaks möglich. Nichts desto trotz ist der Wellenlängenbereich von 350 nm bis 500 nm sensitiv für die Bildung chromophorer Verunreinigungen. Dies kann am Extinktionsmaximum der Abbildung 3-2 rechts dargestellt werden. Hierfür wurde die Extinktionsmessung bei einer Referenzmessung mit EMIMAc ohne thermische Beanspruchung als Reinstoff verwendet. Dadurch kann die spezifische Spektrenveränderung, hervorgerufen durch die Beanspruchung in einem Zyklus des Celluloseprozesses, dargestellt werden. Beide Abbildungen sind daher nicht direkt vergleichbar, aber sind über das Lambert-Beersche Gesetz aus Gl. (2-7) verknüpft. Demnach bilden sich Chromophore nach einem Zyklus im Celluloseprozess vermehrt im sensitiven Bereich. Es wird angenommen, dass sich bei längerer thermischer Beanspruchung dieser Bereich zu höheren Wellenlängen ausdehnt.

3.1.2 Thermische Stabilität

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der thermischen Stabilität. Dazu wird die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur bestimmt. Das Verfahren findet breite Anwendung in der Bestimmung der thermischen Stabilität von IL durch die Bestimmung der T_{onset} Temperatur als extrapolierter Beginn der Massenabnahme nach DIN 51006 [112]. Die Messungen wurden im Institut für Partikeltechnik der TU Braunschweig unter folgenden Bedingungen durchgeführt. Die Thermogravimetrische Analyse der IL-Proben erfolgte mit einem Temperaturanstieg von 10 K min^{-1} von Raumtemperatur 25 °C bis 600 °C . Alle Messungen wurden unter Atmosphären-Bedingungen mit synthetischer Luft durchgeführt. IL-Proben wurden direkt ohne weitere Vorbereitung vermessen.

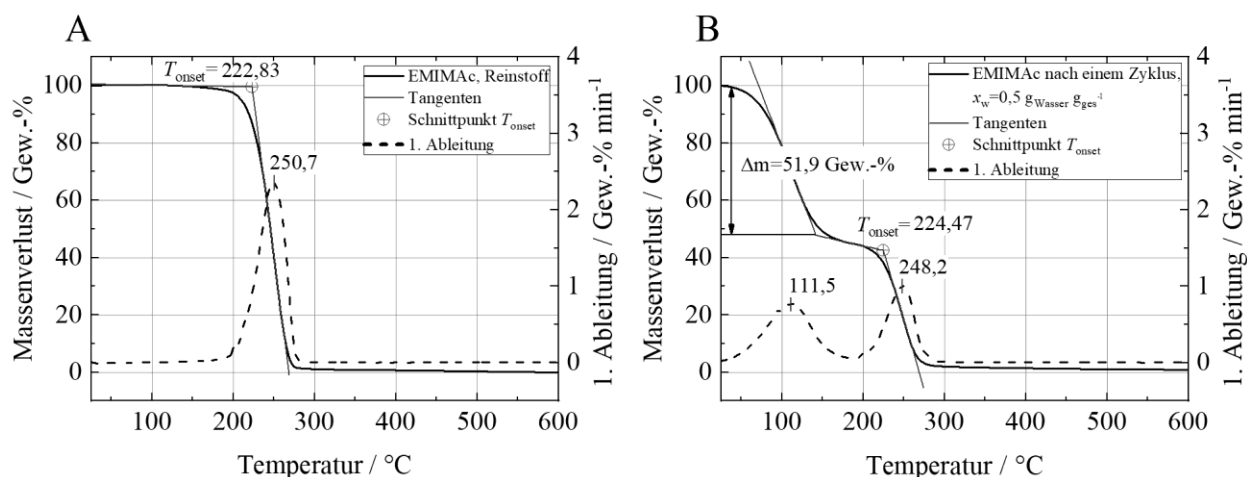


Abbildung 3-3: Thermogravimetrische Untersuchung (TGA) von (A) reinem EMIMAc und (B) EMIMAc nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess mit einem Wassergehalt von $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. TGA-Kurven (volle Linien) wurden bei einer konstanten Heizrate von 10 K min^{-1} unter synthetischer Luft bestimmt. Der extrapolierte Beginn der Massenabnahme ist als T_{onset} durch die dargestellten Tangenten gekennzeichnet. Weiterhin ist die 1. Ableitung als DTG-Kurve (gestrichelte Linien) mit den lokalen Maxima dargestellt.

Die TGA-Analyse von reinem EMIMAc und thermisch belastetem EMIMAc nach einem Zyklus im Celluloseprozess ist in Abbildung 3-3 A und B dargestellt. Die thermische Stabilität von reinem EMIMAc wurde über die eingezeichneten Tangenten nach DIN 51006 anhand der T_{onset} Temperatur mit $222,83 \text{ °C}$ bestimmt und liegt in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (221 °C [38]). Die Problematik der Anwendbarkeit von T_{onset} wurde bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert. Der gesamte Massenverlust der Probe ist in einer Temperaturstufe von ca. 150 °C bis 350 °C zu beobachten. Das lokale Maximum der 1. Ableitung bestimmt den Punkt der größten Massenänderung bei $T=250,7 \text{ °C}$. Der Zerfall durch thermische Energie wird als Pyrolyse der organischen Substanz bezeichnet und ist endotherm [113]. Zusätzlich kann es durch den Luftsauerstoff (synthetische Luft $20,5 \text{ Vol.-%}$) zu Oxidation kommen.

Im Gegensatz dazu ist unter Abbildung 3-3 B die TGA Kurve von EMIMAc nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess abgebildet. Es fällt auf, dass die Massenabnahme in zwei Stufen geschieht und mit Beginn der Messung startet. In der ersten Stufe verdampft Wasser aus der Probe mit der größten Massenänderung bei $111,5 \text{ °C}$. Der daraus resultierende Wassergehalt beträgt $51,9 \text{ Gew.-%}$. Im Anschluss kommt es zur Zersetzung durch Pyrolyse und Oxidation mit der größten Massenänderung bei $248,2 \text{ °C}$. Die beginnende thermische Zersetzung der Probe ist mit $T_{\text{onset}}=224,47 \text{ °C}$ ähnlich der von reinem EMIMAc. Aufgrund der gleichen Zersetzungstemperatur mit der größten Massenänderung der beiden EMIMAc Proben gibt es keine Unterschiede in der Stabilität der IL durch thermische Belastung.

3.1.3 Rheologische Charakterisierung

Das rheologische Verhalten einer Lösung kann den Stofftransport in ausgeprägtem Maße beeinflussen. Ebenso zeigt Kapitel 2.1.3 auf, dass die Reinheit einer IL entscheidend deren Viskosität oder auch andere physikochemische Eigenschaften beeinflusst. Daher wurde das rheologische Verhalten von EMIMAc charakterisiert. Die Messungen wurden an einem Rheometer Physika MCR 101 der Fa. Anton Paar GmbH, Graz (Österreich), durchgeführt. Dabei

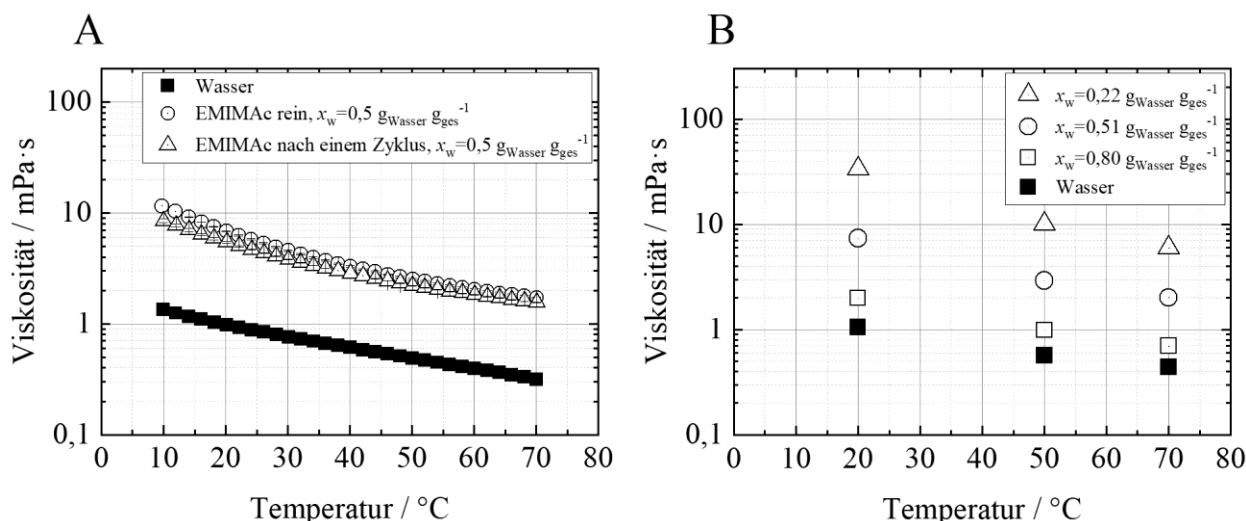


Abbildung 3-4: (A) Viskosität als Funktion der Temperatur für reines EMIMAc und thermisch belastetes EMIMAc nach einem Zyklus im Celluloseprozess, beide Lösungen mit einem Wassergehalt $x_w = 0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ und gemessen bei einer Scherrate von 300 s^{-1} . (B) Viskositätsänderung mit der Temperatur für verschiedene Wassergehalte x_w . Für beide Abbildungen ist Wasser als Referenz eingezeichnet.

wurde das Kegel-Platte Messsystem CP50-1 in einem Scherratenbereich von $1 - 1000 \text{ s}^{-1}$ verwendet. Die dynamische Viskosität η wurde bei einer Scherrate $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Das vermessene Probenvolumen betrug $100 \mu\text{L}$.

EMIMAc besitzt als Reinstoff mit $144 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 25°C eine sehr hohe Viskosität (siehe Tabelle 3-1) und verhält sich wie ein newtonsches Fluid. Demnach ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Abbildung 3-4 A zeigt die Viskosität von EMIMAc als Funktion der Temperatur für thermisch unbelastetes und durch einen Zyklus im Celluloseprozess thermisch belastetes EMIMAc. Hierbei sinkt mit thermischer Belastung die Viskosität der EMIMAc-Lösung ab. Der Viskositätsunterschied ist jedoch sehr gering und verringert sich mit höherer Temperatur. Wie zu erwarten fällt die Viskosität generell mit der Temperatur. Es bestätigt sich, dass Chromophore, neben anderen Verunreinigungen in IL, die Viskosität verändern. Unter Abbildung 3-4 B ist die Viskosität von EMIMAc-Lösungen bei verschiedenen Wassergehalten x_w dargestellt. Wie zu erwarten verringert sich die Viskosität mit steigendem Wassergehalt. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt als die Viskositätsänderung durch thermische Belastung.

3.1.4 Bestimmung des Wassergehalts

Die hier verwendete ionische Flüssigkeit EMIMAc ist stark hygroskopisch, wodurch der Wassergehalt vor Verwendung überprüft und bei Bedarf eingestellt werden muss. Zudem verändert der Wassergehalt in einer IL die Stoffeigenschaften wie z. B. Viskosität in entscheidendem Maße. Daher wurde der Wassergehalt der verwendeten ionischen Flüssigkeiten durch eine coulometrische Karl-Fischer Titrierstation C30 der Fa. Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Deutschland), ermittelt. Dazu wurden flüssige Proben von ca. $0,2 \text{ g} - 2 \text{ g}$ in die Probengefäße eingewogen um, je nach erwartetem Wassergehalt der Probe, ca. 10 mg Wasser je Probe für eine Messung zur Verfügung zu stellen. Anschließend wurden die Proben bei einer Ofentemperatur von 110°C vermessen bis das Abbruchkriterium von $< 25 \mu\text{C s}^{-1}$ an der Messelektrode erreicht

wurde. Die gemessenen Wassergehalte wurden über eine Doppelbestimmung gemittelt und um den Wasseranteil einer Referenz Luftprobe korrigiert. Als Messlösung wurde Hydranal-Coulomat AG (Reinheit 99,7 %) der Fa. Fluka verwendet.

3.2 Verwendete Adsorbentien

In der Literatur wird eine Vielzahl von möglichen Adsorbentien zur Entfärbung von IL vorgeschlagen [23,24,26]. Für Entfärbungsversuche wurden daher systematisch polare und unpolare Adsorbentien auf deren Eignung zur Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc aus dem Celluloseprozess in einem Screening untersucht. Charakteristische Herstellerangaben der verwendeten Adsorbentien sind in Tabelle 3-2 zusammengetragen.

In nachfolgenden Untersuchungen zur Kinetik und des dynamischen Entfärbungsverhaltens im Festbett wurde die Aktivkohle (AK) mit der Typenbezeichnung DGF 12x40/65 der Fa. Carbotech, Essen (Deutschland), verwendet. In der Typenbezeichnung wird laut Hersteller die Partikelgrößenverteilung der AK mit max. 5 % < 0,4 mm und max. 5 % > 1,7 mm, entspricht jeweils Maschengröße 12 und 40, angegeben. Die AK wird im Folgenden genauer charakterisiert und vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine granulierten, mineralische Kohle aus Bitumen, welche durch Heißdampf aktiviert wurde. Sie findet vor allem in der Abwasserbehandlung und zur Rückgewinnung organischer Substanzen Anwendung. Vor Benutzung in Entfärbungsversuchen wurde die Aktivkohle bei 110 °C für 24 h im Ofen getrocknet und im Anschluss bis zur Benutzung im Exsikkator gelagert. Für Entfärbungsversuche mit verschiedenen Partikelgrößenfraktionen wurde die AK gemörst und anschließend in einen Siebturm fraktioniert in die Klassen $F_1 = 90 - 200 \mu\text{m}$, $F_2 = 200 - 400 \mu\text{m}$ und $F_3 = 400 - 500 \mu\text{m}$.

3.2.1 Gegenüberstellung der eingesetzten Adsorbentien

Die adsorptive Abtrennung hochsiedender, chromophorer Verunreinigung aus imidazolbasierten IL wird in der Literatur oft als Mittel zum Zweck angewandt, z. B. um spektroskopisch reine IL herzustellen. Verschiedenste Adsorbentien wie Aktivkohlen, Zeolithe, Silica Gele, Aluminiumoxide, Molekularsiebe oder funktionalisierte C_{18} -Silane wurden in verschiedenen Kombinationen untersucht [23–26,73]. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind jedoch nicht miteinander vergleichbar, da die verwendeten IL in deren Struktur und Reinheiten variieren. Verwendete Adsorbentien wurden oft nicht näher spezifiziert und charakterisiert, wodurch Rückschlüsse auf die physikalischen Wechselwirkungen der Chromophore mit dem Adsorbens nicht möglich sind. Daher soll der Vergleich verschiedener Adsorbentien, eingeteilt in Polarität der chemischen Oberfläche und Porengröße, Rückschlüsse auf vorteilhafte Adsorbenseigenschaften erlauben.

Dazu wurden die verwendeten Adsorbentien nach ihrer chemischen Beschaffenheit aus Tabelle 3-2 in zwei Klassen eingeteilt. Die Oberflächenbeschaffenheit oxidischer Adsorbentien, wie Zeolithe und Silica Gel, werden als eher polar eingestuft und kohlenstoffbasierte Adsorbentien als eher unpolar. Charakteristische Kennwerte der Adsorbentien sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Es

Tabelle 3-2: Übersicht der verwendeten Adsorbentien zu Herstellerangaben, deren grundlegenden chemischen Aufbau und die eingesetzten Formkörper.

Struktur/ Name	Typ	Hersteller	Eigenschaften laut Hersteller	chemischer Aufbau	Form
Aluminium- oxid	-	Silica Verfahrens- technik GmbH	polar, $a_{\text{spez}} \approx 155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pH 5-7	Al_2O_3	Kugeln, 2-5 mm
Silica Gel	Typ H	Silica Verfahrens- technik GmbH	polar, $a_{\text{spez}} \approx 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	SiO_2	Kugeln, 2-5 mm
Zeolith	13X	Silica Verfahrens- technik GmbH	polar, $a_{\text{spez}} \approx 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Na, SiO_2 , Al_2O_3	1/8'' Extr., 3-8 mm
Zeolith	5A	Silica Verfahrens- technik GmbH	polar, $a_{\text{spez}} \approx 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Na, Ca, SiO_2 , Al_2O_3	1/8'' Extr., 3-8 mm
Zeolith	AW500	Silica Verfahrens- technik GmbH	polar, $a_{\text{spez}} \approx 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Ca, SiO_2 , Al_2O_3	1/8'' Extr., 3-8 mm
Aktivkohle	purum	Honeywell Fluka	unpolar, Aschegehalt 7 %	C	Pellets, 4 mm
Aktivkohle	purum	Honeywell Fluka	unpolar, Aschegehalt 7 %	C	Granulat, 1-3 mm
Aktivkohle	DGF 12x40/65	Minova Carbotech GmbH	unpolar, $a_{\text{spez}} \approx 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pH 7-9	C	Granulat, 1-3 mm
Aktivkohle	PAK C800	Minova Carbotech GmbH	unpolar, alkalisch	C	Pulver

Tabelle 3-3: Vergleich spezifischer Kennwerte der verwendeten Adsorbentien, wie spezifische Oberfläche a_{spez} , spezifisches Porenvolumen V_{spez} und der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_p , ermittelt durch BET-Messungen. Der Standardfehler wurde mit 5 % abgeschätzt.

Adsorbens	Klasse	a_{spez} [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	V_{spez} [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	\bar{d}_p [nm]
Molekularsieb AW500	polar	386 ± 19	$0,29 \pm 0,01$	$3,01 \pm 0,15$
Molekularsieb 13X		509 ± 25	$0,29 \pm 0,01$	$3,29 \pm 0,16$
Molekularsieb 5A		597 ± 30	$0,29 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,10$
Silica Gel Typ H		776 ± 39	$0,50 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,13$
AK-Pulver PAK	unpolar	952 ± 48	$0,49 \pm 0,02$	$2,05 \pm 0,10$
AK-Granulat DGF		1042 ± 52	$0,55 \pm 0,03$	$2,12 \pm 0,11$
AK-Pellets purum		1003 ± 50	$0,52 \pm 0,03$	$2,07 \pm 0,10$
AK-Granulat purum		1281 ± 64	$0,67 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,10$

fällt auf, dass die getesteten polaren Molekularsiebe AW500, 13X und 5A die geringsten spezifischen Oberflächen mit ca. $386 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $597 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Weiterhin ist das spezifische Porenvolumen mit $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ eher gering. Aufgrund ihres hierarchischen, strukturierten Aufbaus von Zeolithkristallen ist der mittlere Porendurchmesser sehr definiert und steigt in der Reihenfolge $5A < AW500 < 13X$ von 2,0 nm auf 3,3 nm an. Silica Gel vom Typ H markiert die größten gemessenen Werte aus der Klasse der polaren Adsorbentien mit $a_{\text{spez}} = 760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $V_{\text{spez}} = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Kohlenstoffbasierte, eher unpolare Adsorbentien wurden in verschiedenen Formen als Pulver, Granulat oder Pellets untersucht. Im Vergleich zu den polaren Adsorbentien weisen Aktivkohlen eine deutlich höhere spezifische Oberfläche auf, maximal $1281 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für das Aktivkohlegranulat purum. Das Porenvolumen der verschiedenen Aktivkohlen ist untereinander ähnlich mit dem geringsten Wert $V_{\text{spez}} = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für Aktivkohlepulver. Je nach Aktivierungsverfahren der Aktivkohlen, physikalisch oder chemisch (vergleiche Kapitel 2.3.1), bilden sich unterschiedliche Porennetzwerke aus. Die hier verglichenen Aktivkohlen sind wasserdampfaktiviert und der mittlere Porendurchmesser von ca. 2,1 nm ist vergleichbar für alle getesteten Aktivkohlen. Aktivkohlen besitzen typischerweise ein breites Porenspektrum von Makro- ($>50 \text{ nm}$) über Meso- (4-50 nm) zu Mikroporen ($<4 \text{ nm}$). Der Makro- und Mesoporenbereich ist typischerweise für den Stofftransport im Porennetzwerk bestimmend und wird in Kap. 3.2.3 näher beleuchtet.

3.2.2 Oberflächenzusammensetzung von Aktivkohle DGF

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen zur Analyse der Beschaffenheit der Aktivkohle sowie der chemischen Oberflächenzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden bei einer Anregungsenergie von 15 keV durchgeführt und sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Darauf ist die Form der Granulatstücke zu erkennen. Rechts in der Abbildung ist ein Falschfarbenbild der Elementaranalyse mittels EDX dargestellt. Die Oberflächenzusammensetzung der Aktivkohle ist in Tabelle 3-4 abgebildet. Demnach sind die Hauptbestandteile Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, aber auch Halbleitermetalle wie Silizium und Übergangsmetalle wie Aluminium sind in Anteilen $< 0,005 \text{ mol}_i \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$ zu finden. Der Sauerstoffanteil von $0,14 \text{ mol}_{\text{O}_2} \text{ mol}_{\text{ges}}^{-1}$ zeigt, dass die Oberfläche auch polare Anteile besitzt.

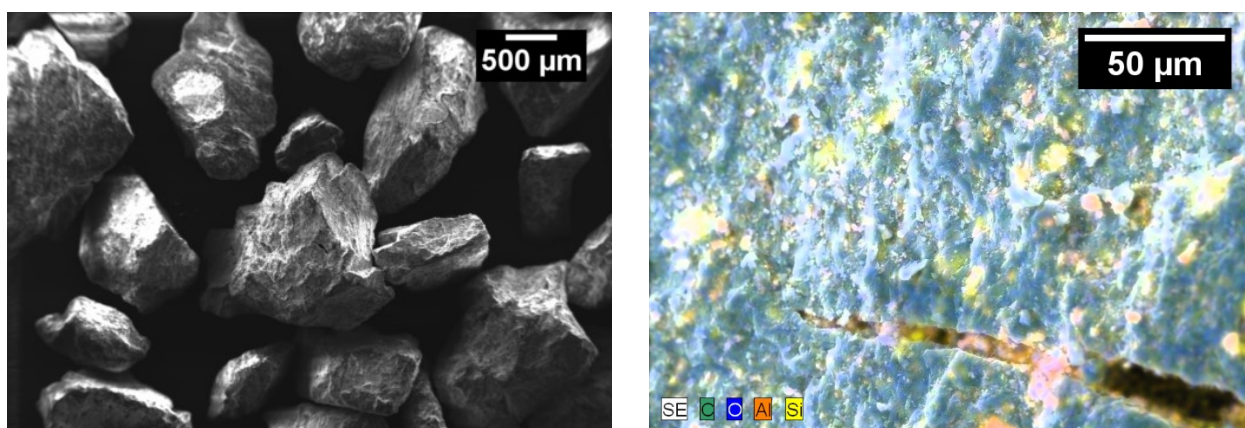


Abbildung 3-5: (links) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Aktivkohle Carbotech DGF 12x40/65 bei 20-facher Vergrößerung. (rechts) Überlagertes Falschfarbenbild der Elementaranalyse (EDX) bei 500-facher Vergrößerung.

Tabelle 3-4: Oberflächenzusammensetzung der Aktivkohle Carbotech DGF 12x40/65 bestimmt mittels EDX.

Element <i>i</i>	C	N	O	Na	Al	Si	P	S	Cl
M_i [g mol ⁻¹]	12,01	14,01	16,00	23,99	26,98	28,09	30,97	32,06	35,45
n_i	0,709	0,138	0,140	0,001	0,003	0,006	0,001	0,001	0,001
[mol _i mol _{ges} ⁻¹	±	±	±	±	±	±	±	±	±
]	0,079	0,021	0,018	0	0	0	0	0	0

Neben der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche können noch Reste von Wasser nach der Adsorbensconditionierung auf der Aktivkohle vorhanden sein. Dazu wurde der Restwassergehalt nach der Trocknung an einer coulometrischen Karl-Fischer Titrierstation C30 der Fa. Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Deutschland), ermittelt. Dieser lag im Mittel bei $x_w=0,0085$ g_{Wasser} g_{ges}⁻¹. Dafür wurden Adsorbensproben mit einer ungefähren Oberfläche von 40 m² eingewogen und eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

3.2.3 Bestimmung charakteristischer Adsorbenskennwerte der Aktivkohle DGF 12x40/65

Zur weiteren Charakterisierung der Aktivkohle DGF 12x40/65 wurden spezifische Adsorbenskennwerte wie Porenvolumen, spezifische Oberfläche, Porendurchmesser und Porosität bestimmt. Dazu wurde das Verfahren der Quecksilberintrusion für den Makro- und Mesoporenbereich verwendet und das Stickstoffsorptionsverfahren für den Mikroporenbereich. Die Quecksilberporosimetrie wurde an einem PASCAL 144 und PASCAL 244 der Fa. POROTEC, Hofheim im Taunus (Deutschland), nach DIN 66133 [114] durchgeführt. Dazu wurden Pulverdilatometer mit jeweils ca. 0,5 g Probe gefüllt, um ein Porenvolumen von ca. 250 mm³ zur Verfügung zu stellen. Die Porenradien wurden bis zu einem Maximaldruck von 400 MPa vermessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der SOLID Software des Geräteherstellers. Mit Hilfe der Washburn Gl. (3-1):

$$r = - \frac{2\gamma \cos\Theta}{p_c}, \quad (3-1)$$

und über die gesetzten Messparameter ist der analytisch zugängliche Bereich des Porenradius von ca. 115 µm bis 3 nm gegeben, je nach Analysenparametern. Der Kontaktwinkel θ von Quecksilber beträgt 140 ° bei einer Oberflächenspannung $\gamma = 480$ mN m⁻¹ und dem jeweiligen korrigierten Druck p_c .

Die Quecksilberporosimetrie deckt einen Messbereich des Porendurchmessers von 113 µm bis 3,9 nm ab, siehe Tabelle 3-5. Das gesamte gemessene Porenvolumen in diesem Bereich beträgt 0,357 cm³ g⁻¹ und teilt sich relativ gleich auf den Makro- und Mesoporenbereich auf. Die spezifische Oberfläche im Makro- und Mesoporenbereich beträgt 86,08 m² g⁻¹. Dies zeigt an, dass ein Großteil der spezifischen Oberfläche mit der Quecksilberintrusion aufgrund des begrenzten Messbereiches von 113 µm bis 3,9 nm, nicht bestimmt werden kann. Die Gesamtporosität der Aktivkohle wurde zu 30,9 % bestimmt. Das Porenvolumen im Makro- und Mesoporenbereich beträgt demnach ca. 40 %, bezogen auf die drei Porenbereiche. Dieser Porenbereich ist charakteristisch für den Stofftransport im Adsorbens und beeinflusst dadurch die Kinetik [88,115].

Tabelle 3-5: Spezifische Adsorbenskennwerte der Aktivkohle DGF 12x40/65 aufgeteilt in den Makro- und Mesoporenbereich, ermittelt durch Quecksilberintrusion (HG) sowie den Mikroporenbereich ermittelt durch BET-Messung.

Poren	Makroporen (HG)	Mesoporen (HG)	Mikroporen (BET)	Quecksilber- porosimetrie	BET- Verfahren
Durchmesser [nm]	> 50	50 - 4	< 4	113 - 3,9	< 411
V_{spez} [cm ³ g ⁻¹]	0,193	0,160	0,520	0,357	0,591
a_{spez} [m ² g ⁻¹]	2,78	78,88	-	86,08	1042,08
Porosität [%]	16,66	13,83	-	30,86	-

Der Mikroporenbereich der Aktivkohle macht ca. 60 % des gesamten Porenvolumens aus.

Zur weiteren Charakterisierung der Aktivkohle DGF 12x40/65 im Mikroporenbereich wurde das Brunauer-Emmett-Teller Verfahren (BET) angewandt. Die Messungen von Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem Gerät der Fa. Quantachrome Instruments, Florida (United States of America), durchgeführt und die Analyse erfolgte mit der Software ASI-Qwin. Es wurde eine Probenmasse von ca. 0,04 g bis 0,2 g (entspricht je nach Material ca. 40 m²) in die Probengefäße eingewogen und anschließend bei 350 °C für 1 h unter Vakuum ausgeheizt sowie mit Helium überschichtet. Danach erfolgte die eigentliche Stickstoffsorptionsmessung (Ad- und Desorption) bei 77,15 K. Die spezifische Oberfläche $a_{\text{spez}} = (1042 \pm 53) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wurde anhand von 7 bis 11 Messpunkten auf der Isothermen im Relativdruckbereich $0,04 \leq p/p_0 \leq 0,21$ bestimmt. Das Porenvolumen $V_{\text{spez}} = (0,591 \pm 0,007) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sowie der mittlere Porendurchmesser $d_p = (1,556 \pm 0,0) \text{ nm}$ wurden nach dem Barrett-Joyner-Halenda Verfahren (BJH) anhand des Desorptionsverlaufs bestimmt. Dabei wird durch eine Druckverringerung der adsorbierte Stickstoff desorbiert und je nach Druckbereich verschiedene Porengrößenbereiche entleert. Aus beiden Charakterisierungsverfahren wird jeweils eine Porenverteilung erhalten. In Abbildung 3-6 ist die kombinierte Porendurchmesserverteilung aus Quecksilberintrusion und BET-Messung dargestellt.

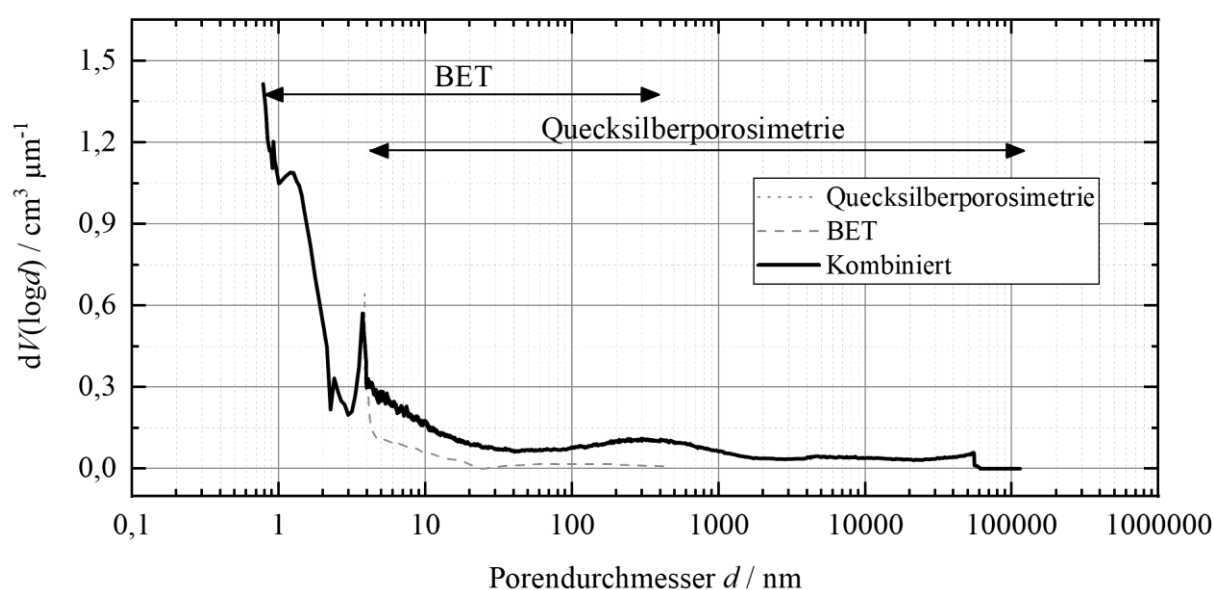


Abbildung 3-6: Porendurchmesserverteilung der Aktivkohle DGF 12x40/65 erhalten aus der Kombination von Einzelmessungen bei 4,0 nm aus der Quecksilberporosimetrie sowie der BET-Messung.

3.3 Thermische Belastung von EMIMAc

Zur Untersuchung der Chromophorenbildung unter thermischer Belastung wurde eine wässrige EMIMAc-Lösung mit einem Wassergehalt von $x_w=0,47 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ hergestellt und in einen 250 mL Rundkolben gegeben. Dazu wurde frisches EMIMAc wie vom Hersteller IoLiTec bezogen verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Natriumhydroxid auf 8,5 eingestellt. In einem Thermalölbad wurde die Temperatur auf 80 °C oder 120 °C eingestellt, was dem Temperaturbereich aus dem Celluloseprozess entspricht (siehe Kapitel 3.1).

Die Versuchsanordnung wurde auf einen Betriebsdruck von $p = 10 \text{ mbar(abs)}$ evakuiert und das anfallende Kondensat in einer Kühlfalle mit Eiswasser separat aufgefangen. Sowohl der Rundkolben als auch das Ölbad wurden mit einem magnetischen Rührfisch bei 800 rpm gerührt. Proben wurden direkt aus der EMIMAc-Lösung entnommen und anschließend mittels UV/vis-Spektroskopie vermessen sowie der Wassergehalt mittels Karl-Fischer Titration bestimmt.

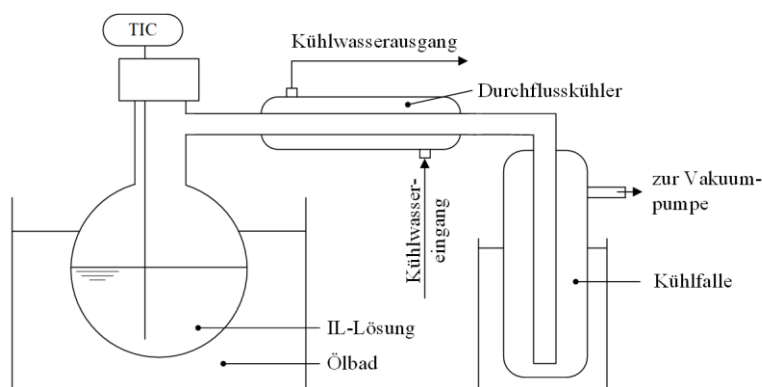


Abbildung 3-7: Laboraufbau zur definierten, thermischen Belastung von EMIMAc-Lösungen bei 120 °C unter kontinuierlicher Entwässerung.

3.4 Screening von Adsorbentien zur Entfärbung von EMIMAc

Die Eignung verschiedener Adsorbentien zur Entfärbung von EMIMAc wurde in einem Screening untersucht. Dazu wurde EMIMAc nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess verwendet. Alle EMIMAc-Lösungen wurden durch Zugabe von bi-distilliertem Wasser auf einen Wassergehalt von $x_w=0,6 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ eingestellt. Die Adsorbentien aus Tabelle 3-2 wurden in einem konstanten Verhältnis von $0,25 \text{ g}_{\text{Ads}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ für Entfärbungsversuche eingesetzt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur (23 °C) für 48 h gerührt und

anschließend der Überstand durch einen 0,2 µm Polyamid Spritzenfilter von möglichem Adsorbensabrieb getrennt. Die Analyse erfolgte anhand von UV/vis-Spektren der Proben.

3.5 Entfärbungskinetik von thermisch belastetem EMIMAc an Aktivkohle DGF

Die Untersuchungen zur Entfärbungskinetik erfolgten im Batchansatz in 25 mL Schottflaschen bzw. in 2 mL Reaktionsgefäßen (Carl Roth). Für Entfärbungsversuche wurde EMIMAc nach thermischer Belastung durch sieben Zyklen im Celluloseprozess verwendet. Der Wassergehalt der EMIMAc-Lösung wurde durch Zugabe von bi-distilliertem Wasser jeweils auf $x_w=(0,5/0,75/0,9) \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ eingestellt, um somit verschiedene Startgehalte c_0 an Chromophoren einzustellen. Der Gehalt an Chromophoren kann nicht direkt bestimmt werden, weshalb derjenige von EMIMAc in der Form $(1-x_w)$ angegeben wird in $c_0=(0,1/0,25/0,5) \text{ g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Durch einen höheren Gehalt an EMIMAc steigt folglich der Chromophorenhalt der Lösung an.

Die verwendete Aktivkohle DGF 12x40/65 wurde in einem festen Verhältnis von $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ eingesetzt, sofern nicht anders angegeben. Die Bestimmungen der Entfärbungskinetiken wurde bei verschiedenen Temperaturen von 30 °C bis 90 °C $\pm 0,1 \text{ K}$ in einem Thermoschüttler PSC24N der Fa. Grant Instruments, Cambridge (United Kingdom), durchgeführt. Die Schüttelgeschwindigkeit wurde von 400 rpm bis 1.000 rpm variiert. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Proben in einer Eppendorf Minispin bei 10.000 rpm (RCF = 6708 g) zentrifugiert. Im Anschluss wurde der Überstand abgenommen, bei Bedarf mit bi-distilliertem Wasser verdünnt und mittels UV/vis-Spektroskopie analysiert.

Die Untersuchung des Wiedereinsatzes der Aktivkohle DGF zur Entfärbung einer thermisch belasteten EMIMAc-Lösung durch sieben Zyklen erfolgte mit den Desorptionsmitteln Wasser, Methanol und Ethanol. Dazu wurde das Aktivkohlegranulat in einer ersten Entfärbung über 140 h bei 50 °C und 700 rpm im Thermoschüttler beladen. Anschließend wurden die 2 mL Reaktionsgefäße abzentrifugiert und der Überstand entsprechend für die Analyse im UV/vis-Spektralphotometer mit dest. Wasser verdünnt. Die Aktivkohle wurde mit dest. Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit dekantiert. Die verbleibende Aktivkohle wurde mit dem jeweiligen Lösungsmittel im Verhältnis $0,037 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{Lösungsmittel}}^{-1}$ bei 50 °C und 700 rpm über 140 h im Thermoschüttler desorbiert. Anschließend wurde der Überstand im Spektralphotometer vermessen. Vor dem Einsatz der so regenerierten Aktivkohle wurde diese bei 110 °C im Ofen getrocknet. Die trockene Aktivkohle wurde unter gleichen Bedingungen wie in der ersten Entfärbung über 160 h für eine zweite Entfärbung der thermisch belasteten EMIMAc-Lösung verwendet und der Überstand vermessen.

3.6 Dynamische Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc am Festbett

Die dynamische Entfärbung von EMIMAc-Lösung wurde an einem Festbett untersucht. Dazu wurde eine Edelstahl Leersäule mit Aktivkohle DGF12x40/65 der Klasse $F_2=200-400\ \mu\text{m}$ gepackt und mit Reinstwasser ($\geq 18,2\ \text{M}\Omega\text{cm}$) bis zu einem konstanten Detektorsignal equilibriert (ca. 12 h). Der mittlere Partikeldurchmesser der AK-Fraktion wurde anhand von Laserbeugungsmessungen in einem Nassdispergierer HELOS der Fa. Sympatec GmbH (Deutschland), auf $d_{\text{Partikel}}=(385,1 \pm 0,5)\ \mu\text{m}$ bestimmt und entspricht dem x_{50} -Wert der Q_3 -Summenverteilung. Die mittlere Festbettmasse entspricht $m_a=0,472\ \text{g}$ Aktivkohle mit einer Porosität von $\varepsilon=0,32$. Das (H/d_i) Verhältnis der verwendeten Leersäule beträgt 3,125 und das Verhältnis aus Säulendurchmesser zu Partikeldurchmesser (d_i/d_{Partikel}) ist >20 . In Abhängigkeit des Volumenstroms variiert die Leerrohrgeschwindigkeit $w_{\text{leer}}=(0,8-2,4)\ \text{m h}^{-1}$. Die Reynoldszahl der Strömung durch das Festbett liegt im laminaren Bereich $Re\approx 0,35$ mit der Annahme von sphärischen Partikeln.

Die Entfärbung wurde anhand einer EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess untersucht. Der Wassergehalt wurde durch Zugabe von Reinstwasser auf $x_w=0,9\ \text{g}_{\text{Wasser}}\ \text{g}_{\text{ges}}^{-1}$ eingestellt. Nachdem das Wasserbad zur Temperierung der gepackten Säule die Zieltemperatur von $T=30\ ^\circ\text{C}$ oder $70\ ^\circ\text{C}$ erreicht hat wurde der 3-Wege-Hahn auf die EMIMAc-Lösung umgeschaltet und eine Sprungfunktion am Eingang auf das System aufgeprägt. Das Antwortsignal (UV/vis-Signal) wurde während des Versuchs bei einer Wellenlänge von $\lambda=475\ \text{nm}$ aufgezeichnet. Das Detektorsignal wurde auf Reinstwasser genullt. Alle Durchbruchkurven sind über die normierte Extinktion dargestellt, welche als Verhältnis aus Extinktion am Ausgang zu Extinktion der EMIMAc-Lösung am Eingang der Säule definiert ist. Am Detektorausgang wurden Proben zu je 2 mL zur separaten Analyse im UV/vis-Spektralphotometer (Cecil Instruments) genommen.

Die Regeneration des AK-Festbetts erfolgte im Anschluss an die Entfärbung. Dazu wurde das Festbett für 1 h mit Reinstwasser gespült bei einem Volumenstrom von $\dot{V}=2,0\ \text{ml min}^{-1}$. Für die Desorption des Festbetts wurde dieses mit Ethanol bei $40\ ^\circ\text{C}$ für 15 h durchströmt und das Desorbat aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde durch Rotationsverdampfung bei $70\ ^\circ\text{C}$ abgetrennt und das aufkonzentrierte Desorbat in 2 mL Reinstwasser verdünnt, um es mittels UV/vis-Spektroskopie zu vermessen.

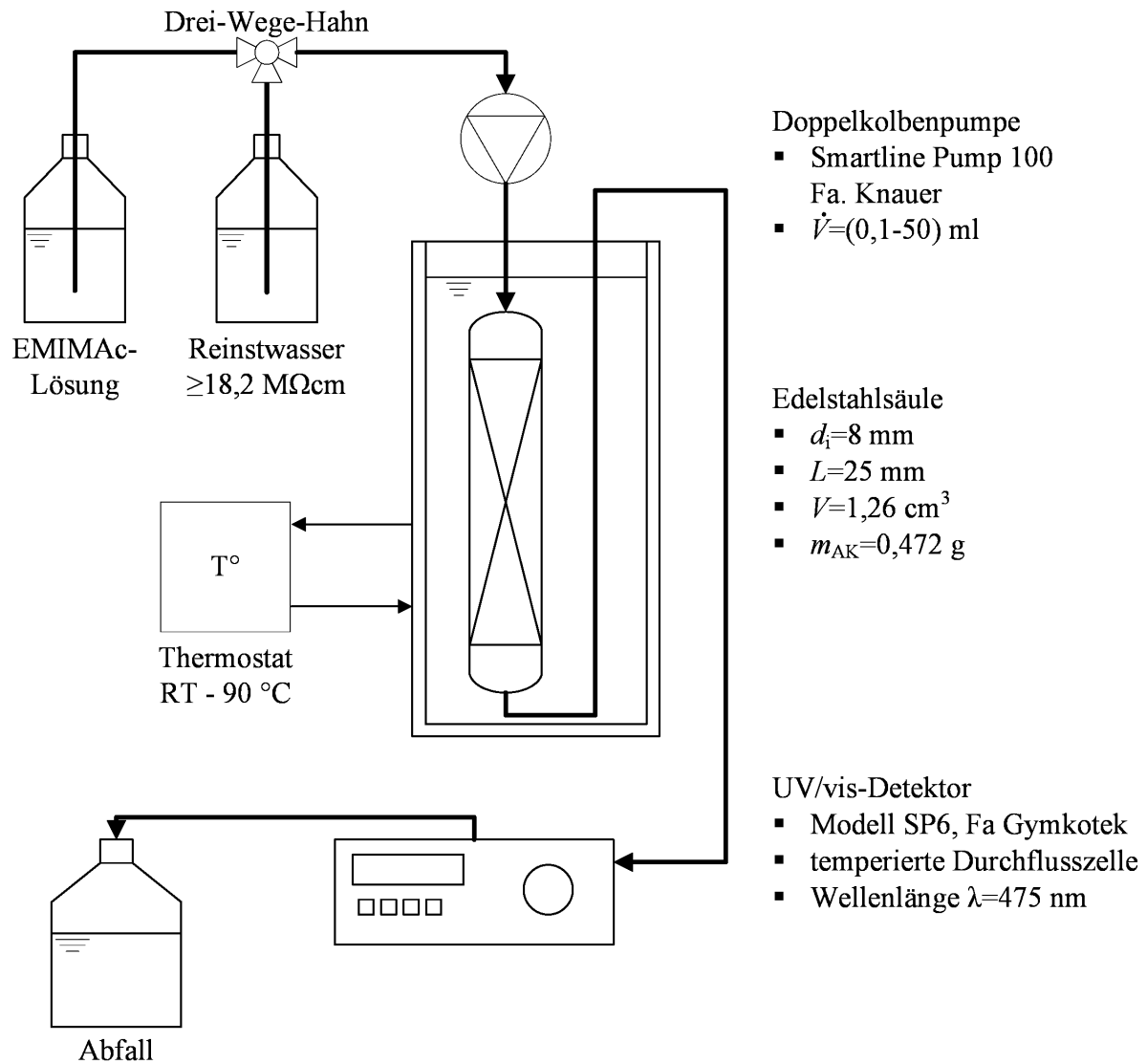


Abbildung 3-8: Schematischer Anlagenaufbau zur dynamischen Vermessung der Entfärbung. Zusätzlich sind charakteristische Werte sowie mögliche Betriebsparameter der verwendeten Apparate angegeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch thermische Belastung imidazolbasierter IL entstehen chromophore Verunreinigungen. Nachfolgend wird die Bildung chromophorer Verunreinigungen am Beispiel von EMIMAc aus dem Celluloseprozess nach Abbildung 2-4 betrachtet. Dabei führt die thermische Beanspruchung von EMIMAc zur Bildung von chromophoren Verunreinigungen und wird in Kapitel 4.1 unter Prozessbedingungen während der Cellulosefaserherstellung diskutiert.

Aus der Literatur wurden Hinweise auf geeignete Adsorbentien für eine adsorptive Abtrennung der gebildeten chromophoren Verunreinigungen aus imidazolbasierten IL in Kapitel 2.1.5 vorgestellt. In einem Adsorbentien screening werden polare und unpolare Adsorbentien auf deren Entfärbungseigenschaften hin untersucht und in Kapitel 4.2 diskutiert. Aktivkohlen zeigen hierbei die besten Entfärbungseigenschaften zur selektiven Abtrennung von Chromophoren. In Kapitel 4.3 wird die Kinetik der adsorptiven Entfärbung genauer beleuchtet und dargestellt. Nachfolgend wird aufgrund der beobachteten Mechanismen ein Modell zur Beschreibung der Entfärbungskinetik in Kapitel 4.3.7 erstellt und diskutiert. Weiterhin wird der erneute Einsatz der Aktivkohle zur Entfärbung sowie die dynamische Entfärbung an einem Aktivkohle Festbett in Kapitel 4.4 und 4.5 evaluiert.

4.1 Bildung von Verfärbungen unter thermischer Belastung

Die thermische Stabilität von EMIMAc als Vertreter imidazolbasierter IL wird in der Literatur oft anhand von thermogravimetrischen Messungen diskutiert. Die Bestimmung der thermischen Stabilität nach der T_{onset} -Methode liefert für das hier verwendete EMIMAc eine Stabilität bis ca. 222 °C und wurde in Kapitel 3.1.2 bestimmt. Jedoch zeigt die Literatur und Abbildung 3-1, dass die thermische Stabilität neben der Temperatur auch die Zeit der Belastung berücksichtigen sollte, um diese genauer bewerten und einschätzen zu können. So ermittelte Cao *et al.* nach dieser Betrachtungsmethode für EMIMAc eine deutlich niedrigere thermische Stabilität von ca. 110 °C bei einer Belastungsdauer von 10 h [38]. Dabei hängt die maximale Temperatur der thermischen Stabilität stark von der Beanspruchungsdauer ab. Es ist anzunehmen, dass eine längere thermische Belastungsdauer die thermische Stabilität weiter herabsetzt und umgekehrt für eine kurze thermische Beanspruchungsdauer höhere Temperaturen möglich sind.

Bei Überschreiten der thermischen Stabilität bilden sich leichtflüchtige, aber auch schwerflüchtige Nebenprodukte und auch chromophore Verunreinigungen, wie in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Die chromophoren Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus degradierten Kationen des EMIMAc und können durch thermische Belastung aus einer Prozessanwendung und auch bereits während der Synthese gebildet werden. Anhand der Gelbfärbung von frischem EMIMAc ist gut zu erkennen, dass bereits Chromophore aus der Synthese vorhanden sind. Dies kann auch aus dem UV/vis-Spektrogramm Abbildung 3-2 beobachtet werden. Die UV/vis-Spektroskopie ist aufgrund der hohen Sensitivität besonders zur Analyse chromophorer Verunreinigungen geeignet. Durch thermische Belastung von EMIMAc, z. B. während des Celluloseprozesses, bilden sich Chromophore und sind in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm nachweisbar, wie in Kapitel 3.1.1 diskutiert. Zur Analyse der Chromophorenbildung wird unter anderem die Wellenlänge von 475 nm aus diesem sensitiven Bereich gewählt. Die Bildung von Chromophoren durch thermische Belastung in EMIMAc wird nachfolgend bei 80 °C, also unterhalb der thermischen Stabilität, sowie bei Überschreiten dieser bei 120 °C untersucht. Die Temperatur von 120 °C entspricht der Verarbeitungstemperatur während der Cellulosefaserherstellung, wodurch es bei mehrmaligem Einsatz der EMIMAc-Lösung im Prozess zur Anreicherung von Chromophoren kommt, siehe Abbildung 2-4.

Die thermische Belastung einer EMIMAc-Lösung bei 80 °C ist in Abbildung 4-1 A anhand von UV/vis-Spektrogrammen über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts (ca. 300 nm bis 700 nm) dargestellt. Es fällt auf, dass alle Spektren eine Flanke besitzen, deren Abflachen sich mehr oder weniger im Bereich des sichtbaren Lichts befindet. Auch hier zeigt frisches, thermisch unbelastetes EMIMAc eine deutliche Extinktion im sichtbaren Bereich des Lichts, wodurch die Gelbfärbung hervorgerufen wird. Der starke Anstieg der Extinktion im UV-Bereich bei Wellenlängen kleiner 300 nm liegt in der chemischen Natur des Kations begründet und ist typisch für imidazolbasierte-IL. Elektromagnetische Molekülwechselwirkungen verursachen bei 211 nm ein Extinktionsmaximum des Imidazolrings unter der Annahme, dass keine Wechselwirkungen mit dem Anion auftreten, bzw. durch Lösungsmittel hervorgerufen werden [21]. Vergleichend

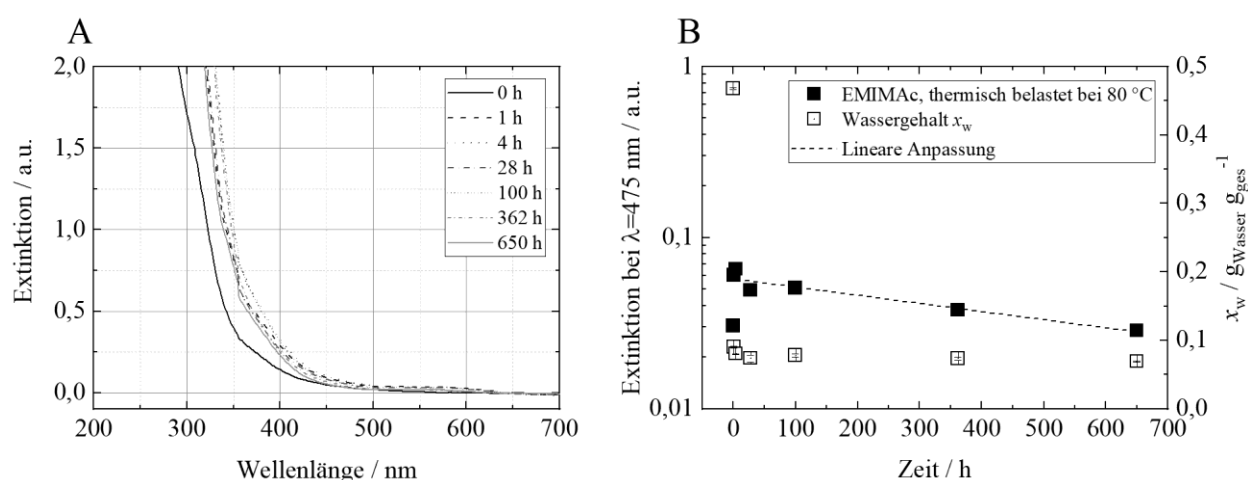


Abbildung 4-1: Thermische Belastung einer wässrigen EMIMAc-Lösung bei 80 °C mit einem anfänglichen Wassergehalt von $x_w = 0,47 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ unter kontinuierlicher Entwässerung. (A) Verlauf der UV/vis-Spektren mit Darstellung des zeitlichen Fortschritts der thermischen Belastung durch Linientypen und Graustufen. (B) Veränderung der Extinktion bei einer Wellenlänge $\lambda = 475$ nm und dem korrespondierenden Wassergehalt x_w . Zur Unterstützung des Verlaufs bei konstantem Wassergehalt ist eine lineare Anpassung als gestrichelte Linie dargestellt.

dazu sind in Abbildung 2-3 UV/vis-Spektrogramme hochreiner imidazolbasierter IL aufgetragen und zeigen einen ähnlichen Verlauf wie das hier verwendete EMIMAc.

Unter andauernder thermischer Belastung der wässrigen EMIMAc-Lösung mit einem Anfangswassergehalt von $x_w = 0,47 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ kommt es aufgrund des Versuchsaufbaus (siehe Abschnitt 3.3) zur kontinuierlichen Entwässerung der IL und kann in Abbildung 4-1 B beobachtet werden. Nach ca. 24 h stellt sich unter den eingestellten Versuchsbedingungen ein Gleichgewichtswassergehalt von $(0,0733 \pm 0,004) \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ ein. Die Betrachtung der spezifischen Wellenlänge $\lambda = 475 \text{ nm}$ in Abbildung 4-1 B zeigt, dass sich nach Erreichen des Gleichgewichtswassergehalts die Extinktion bei 475 nm verändert. Die gestrichelte Linie deutet einen exponentiellen Abfall der Extinktion bei konstantem Wassergehalt an. Die Extinktion sinkt in 100 h um ca. 0,05, weshalb der beobachtete Effekt sehr gering ist. Dies kann eventuell durch die Zersetzung von Chromophoren in EMIMAc entstehen.

Unter Berücksichtigung des Labert-Beerschen Gesetzes (siehe dazu Abschnitt 2.1.4 Gl. (2-4)), kann die Abnahme der Extinktion durch einen sinkenden Gehalt der Chromophoren oder durch eine Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ hervorgerufen werden. Der molare Extinktionskoeffizient stellt eine stoffspezifische Konstante dar und ist direkt an den chemischen Aufbau der Chromophore geknüpft. Eine Änderung würde eine Umlagerung, Alterung oder Reaktion der Chromophore bedeuten. Jedoch würde in beiden Fällen der Gehalt an Chromophoren sinken. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ von imidazolbasierten Chromophoren wurde durch Katoh *et al.* auf ca. $5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, weshalb Chromophore bereits in sehr geringen Konzentrationen im ppb-Bereich mittels UV/vis-Spektroskopie nachweisbar sind [21].

Während der Cellulosefaserherstellung werden Prozesstemperaturen von 120°C erreicht. Die thermische Stabilität von EMIMAc wird dabei überschritten und es kommt zur Bildung von Chromophoren. Diese Beobachtung aus dem Celluloseprozess kann in Abbildung 4-2 A anhand der UV/vis-Spektrogramme während thermischer Belastung einer wässrigen EMIMAc-Lösung bei 120°C gezeigt werden. Mit der thermischen Beanspruchungsdauer verschiebt sich das Spektrum der EMIMAc-Lösung durch die Bildung von Chromophoren hin zu höheren

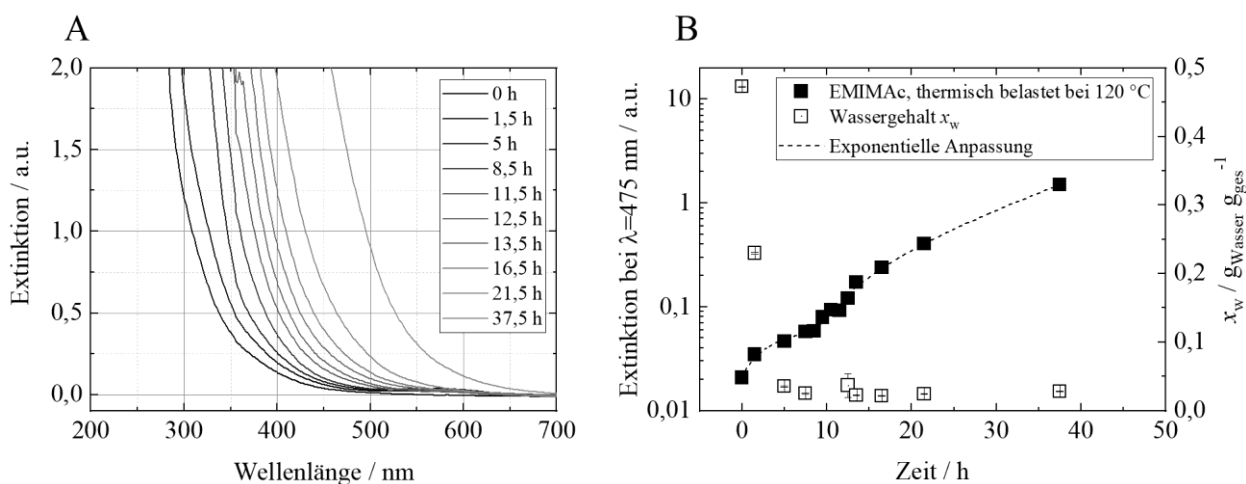


Abbildung 4-2: Thermische Belastung einer wässrigen EMIMAc-Lösung bei 120°C mit einem anfänglichen Wassergehalt von $x_w = 0,47 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ unter kontinuierlicher Entwässerung. (A) Verlauf der UV/vis-Spektren mit Darstellung des zeitlichen Fortschritts der thermischen Belastung durch Graustufen. (B) Veränderung der Extinktion bei einer Wellenlänge $\lambda = 475 \text{ nm}$ und dem korrespondierenden Wassergehalt x_w . Zur Unterstützung des Verlaufs sind exponentielle Anpassungen als gestrichelte Linien dargestellt.

Wellenlängen. Diese chromophoren Verunreinigungen verfärben die EMIMAc-Lösung dunkelbraun. Äquivalent steigt die thermische Belastung im Celluloseprozess mit dem wiederholten Einsatz der EMIMAc-Lösung über die Zyklenzahl an, vergleiche dazu auch Abbildung 2-4.

In Abbildung 4-2 B erreicht der Wassergehalt unter den eingestellten Versuchsbedingungen bei 120 °C bereits nach ca. 10 h einen Gleichgewichtswert von $x_w = (0,0235 \pm 0,003) \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Dabei steigt die Extinktion bei 475 nm durch Aufkonzentrierung der Chromophore durch Entwässerung an. Nach Erreichen eines Gleichgewichtswassergehalts steigt die Extinktion weiter an. Ursachen dafür können einerseits die Neubildung von Chromophoren durch den anhaltenden, thermischen Zerfall des Imidazols und andererseits die Bildung von Chromophoren mit einem höheren molaren Extinktionskoeffizient ϵ sein.

Zeitlich betrachtet ist der Effekt der Extinktionszunahme durch thermische Belastung bei 120 °C um das ca. 100-fache größer als die beobachtete Extinktionsabnahme bei 80 °C. Die Extinktion der EMIMAc-Lösung steigt durch thermische Belastung bei 120 °C von 10 h bis 40 h um das ca. 20-fache auf über 1,5 an. In der gleichen Zeit sinkt die Extinktion durch thermische Belastung bei 80 °C um 0,015. Es ist davon auszugehen, dass bei 120 °C beide Effekte überlagert beobachtet werden. Während der Cellulosefaserherstellung bei 120 °C reichern sich Chromophore durch den mehrmaligen Einsatz von EMIMAc im Celluloseprozess über der Zyklenzahl an.

4.2 Vergleich der Entfärbungsleistung ausgewählter Adsorbentien

Am Beispiel des Celluloseprozess aus Kapitel 2.2.2 wird deutlich, dass der Wiedereinsatz von EMIMAc über mehrere Prozesszyklen zur Anreicherung von Chromophoren führt. Diese werden durch das Überschreiten der thermischen Stabilität von EMIMAc während Prozesstemperaturen bis 120 °C gebildet [15,17]. Um imidazolbasierte IL auch nach thermischer Belastung erneut einzusetzen ist die spezifische Abtrennung der gebildeten chromophoren Verunreinigungen durch eine Entfärbung essenziell. Dadurch kann das Betriebsfenster imidazolbasierter IL erweitert und die Nachhaltigkeit gesteigert werden. Darüber hinaus sind IL als Spezialchemikalien oft mit hohen Kosten verbunden, weshalb deren Wiedereinsatz ökonomisch anzustreben ist.

Um imidazolbasierte IL nach thermischer Belastung erneut einzusetzen, wird die adsorptive Entfärbung verschiedener Adsorbentien untersucht. Hierbei ist davon auszugehen, dass geringe Gehalte der Chromophoren in der IL-Lösung vorhanden sind, da diese laut Literatur bis heute nicht nachweisbar sind. Die chemische Struktur der Chromophore ist nicht vollständig geklärt, daher werden verschiedene Adsorbentien auf deren Entfärbungseigenschaften in einem Screening untersucht. Die untersuchten Adsorbentien wurden in Kapitel 3.2.1 charakterisiert und in die zwei Klassen polar und unpolar eingeteilt. In Kapitel 2.1.2 werden mögliche Zersetzungsmechanismen imidazolbasierter IL vorgestellt. Daraus abgeleitet kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei Chromophoren nach thermischer Belastung um C2-Addukte des degradierten Kations handelt.

Die adsorptive Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc nach einem Zyklus im Celluloseprozess ist in Abbildung 4-3 anhand der jeweiligen UV/vis-Spektrogramme dargestellt. Es fällt

auf, dass polare Adsorbentien das Spektrum nur marginal verändern. Demnach wird eine geringe Entfärbung bzw. Abtrennung von Chromophoren erreicht. Die UV/vis-Spektrogramme verlaufen zu kleineren Wellenlängen hin verschoben, das heißt die Entfärbung wird deutlicher in der Abstufung Silica Gel < 13X/5A < AW500. Ein Vergleich ist unter Einführung der Entfärbungsleistung w möglich:

$$w = 100 - \frac{E(475\text{nm})}{E_0(475\text{nm})} \cdot 100 \% , \quad (4-1)$$

mit der Extinktion E bei 475 nm, E_0 der Extinktion der verfärbten Referenz bei 475 nm. Somit wird die Extinktion als Verhältnis der Entfärbung prozentual bewertet. In Kapitel 3.1.1 wurde die Wellenlänge von 475 nm im UV/vis-Spektrum als sensibler Bereich der Chromophoren definiert und beschrieben, weshalb diese hier als geeignetes Qualitätskriterium verwendet wird.

Die Entfärbungsleistung in Tabelle 4-1 reicht für polare Adsorbentien von 11,7 % für Silica Gel Typ H bis 26,1 % für das Molekularsieb AW500. Für Silica Gel wurde beobachtet, dass sich dies durch die EMIMAc-Lösung verändert und auch zerstört wird [116]. Ein Unterschied zwischen dem Molekularsieb 5A und 13X ist im UV/vis-Spektrum nicht zu erkennen. Beide Adsorbentien unterscheiden sich in der Porengröße der Zeolithe laut Hersteller mit 0,5 nm für das Molekularsieb 5A und 1 nm für das Molekularsieb 13X. Die unterschiedliche Porengröße scheint keinen signifikanten Einfluss auf die Entfärbung zu haben. Somit können Chromophore entweder

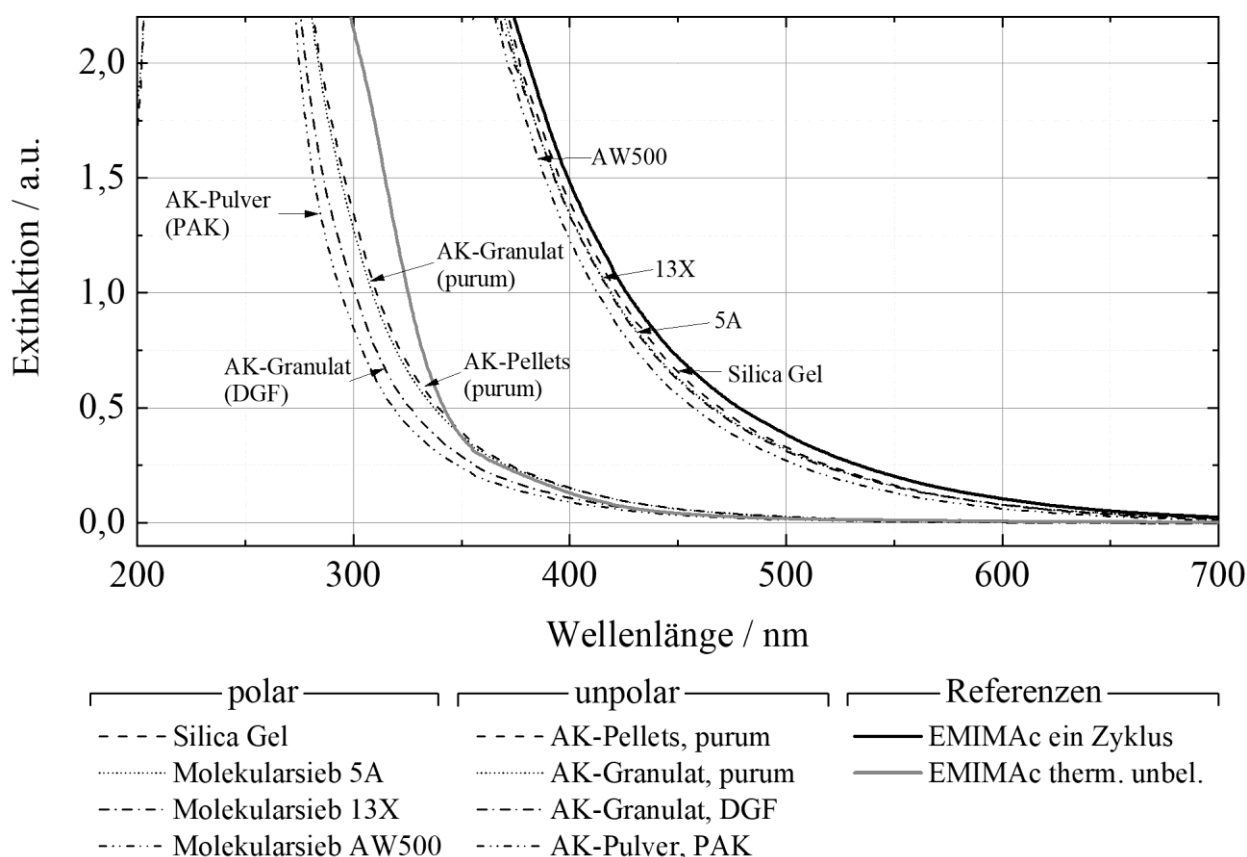


Abbildung 4-3: Vergleich der UV/vis-Spektren nach der adsorptiven Entfärbung von EMIMAc nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess mit einem Wassergehalt von $x_w=0,6 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ durch den Einsatz von polaren und unpolaren Adsorbentien. Die jeweiligen Adsorbentien wurden im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{Adsorbens}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ für 48 h bei Raumtemperatur 23°C gerührt. Zur Referenz sind die Spektren einer EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess (schwarze Linie) sowie einer EMIMAc-Lösung ohne thermische Belastung als Reinstoff (graue Linie) dargestellt.

Tabelle 4-1: Vergleich der Entfärbungsleistung w einer wässrigen EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess durch polare und unpolare Adsorbentien. Die dazugehörigen UV/vis-Spektren sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

Adsorbens	Klasse	Entfärbungsleistung w [%]
Molekularsieb AW500	polar	26,06
Molekularsieb 13X		16,22
Molekularsieb 5A		15,07
Silica Gel Typ H		11,65
AK-Pulver PAK	unpolar	96,00
AK-Granulat DGF		95,16
AK-Pellets purum		92,48
AK-Granulat purum		92,35

aufgrund ihrer Molekülgröße oder aufgrund der Polarität ihrer energetischen Beschaffenheit der Moleküloberfläche nicht in die Poren des Adsorbens gelangen.

Im Gegensatz zu polaren Adsorbentien zeigen alle kohlenstoffbasierten, unpolaren Adsorbentien besonders gute Entfärbungseigenschaften im UV/vis-Spektrum. So wird die Flanke des EMIMAc-Spektrums zu kleineren Wellenlängen verschoben und die Extinktion sinkt im Bereich des sichtbaren Lichts deutlich ab. Die Entfärbungsleistung der Aktivkohlen zeigt folgende Abstufung hin zu sinkender Entfärbungsleistung AK-Pulver PAK > AK-Granulat DGF > AK-Pellet purum > AK-Granulat purum. Die beste Entfärbungsleistung erzielt die pulverförmige AK-PAK mit einer Verringerung der Extinktion um 96 % bei einer Wellenlänge von 475 nm. Kohlenstoffbasierte Adsorbentien eignen sich demnach besonders, um Chromophore nach thermischer Belastung aus EMIMAc adsorptiv abzutrennen. Die verwendeten Aktivkohlen besitzen im Vergleich zu polaren Adsorbentien eine große spezifische Oberfläche sowie Porenvolumen. Dies kann vorteilhaft für die adsorptive Entfärbung sein. Unter der Annahme, dass Chromophore nach thermischer Belastung von EMIMAc durch C2-Addukte des Kations entstehen, kann der minimale Durchmesser eines EMIM-Kations zu 0,64 nm abgeschätzt werden (vergleiche Tabelle 3-1). Dimere aus reaktiven Carbenen (ein mögliches Zerfallsprodukt nach thermischer Belastung) sind entsprechend größer und können somit nicht in die Poren der polaren Zeolithe gelangen. Die guten Adsorptionseigenschaften von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien lassen darauf schließen, dass Chromophore bevorzugt mit der eher unpolaren Moleküloberfläche der AK (vergleiche Kapitel 3.2.2) wechselwirken. Dies stützt die These aus der Literatur, dass Chromophore nach thermischer Belastung durch degradierte Kationen definiert werden [39]. Das EMIM-Kation besitzt an der C1- und C3-Position des Imidazols Alkyl-Seitenketten, welche als unpolar eingestuft werden.

Zum Vergleich der Entfärbung ist das Referenzspektrum einer thermisch unbelasteten EMIMAc-Lösung als Reinstoff in Abbildung 4-3 abgebildet. Die Extinktion bei $\lambda=475$ nm für reines EMIMAc ohne thermische Belastung beträgt bereits 0,026 und deutet auf einen nicht vernachlässigbaren Gehalt an Chromophoren bereits aus der Synthese hin. Dies wurde bereits in Kapitel 3.1.1 erläutert. Die Entfärbung durch kohlenstoffhaltige Adsorbentien erzielt für alle getesteten Aktivkohlen ein deutlich in den UV-Bereich verschobenes Spektrum. Demnach ist der Gehalt an Chromophoren in den hiermit adsorptiv gereinigten EMIMAc-Lösungen geringer als von thermisch unbelastetem EMIMAc. Genauso ist die Abtrennung von Chromophoren aus der

Synthese von EMIMAc durch adsorptive Entfärbung möglich und es können spektroskopisch reine Flüssigkeiten erhalten werden, siehe Abbildung 4-4. Die Entfärbungsleistung der getesteten Aktivkohlen reicht von 81 % bis zu 91 % und sind leicht verringert im Vergleich zu Tabelle 4-1. Die Ergebnisse zeigen, dass kohlenstoffhaltige Adsorbentien zur selektiven Abtrennung von Chromophoren aus imidazolbasierten IL geeignet sind. Die Herkunft der Chromophore, ob durch thermische Belastung oder aus der Synthese, spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Demnach kann angenommen werden, dass Chromophore durch thermische Belastung und Chromophore aus der Synthese wahrscheinlich ähnlich sind und auch deren Entfernung mechanistisch ähnlich ist.

Weiterhin lassen sich Unterschiede in der Entfärbungsleistung aus Tabelle 4-1 nach Form der Aktivkohlen abstufen in Pulver > Granulat > Pellets, wobei das Granulat purum aus der Betrachtung herausfällt. Es ist anzunehmen, dass eine hohe spezifische Oberfläche und großes Porenvolumen vorteilhaft für die adsorptive Entfernung von Chromophoren sind [117]. Dies spiegelt sich jedoch nicht in den spezifischen Kennwerten der Adsorbentien aus Tabelle 3-3 wieder. Daher ist es notwendig, die Kinetik – diese gibt den zeitlichen Verlauf der Entfärbung wieder – als weiteren Einflussfaktor zu berücksichtigen. Die Kinetik der Entfärbung wird durch den äußeren Stofftransport der Chromophore durch eine Grenzschicht um das Adsorbenspartikel und den intrapartikulären Stofftransport der Chromophore im Porennetzwerk des Adsorbens sowie den Sorptionsvorgang der Chromophore an eine Bindungsstelle auf dem Adsorbens selbst bestimmt. Dies wird nachfolgend näher betrachtet.

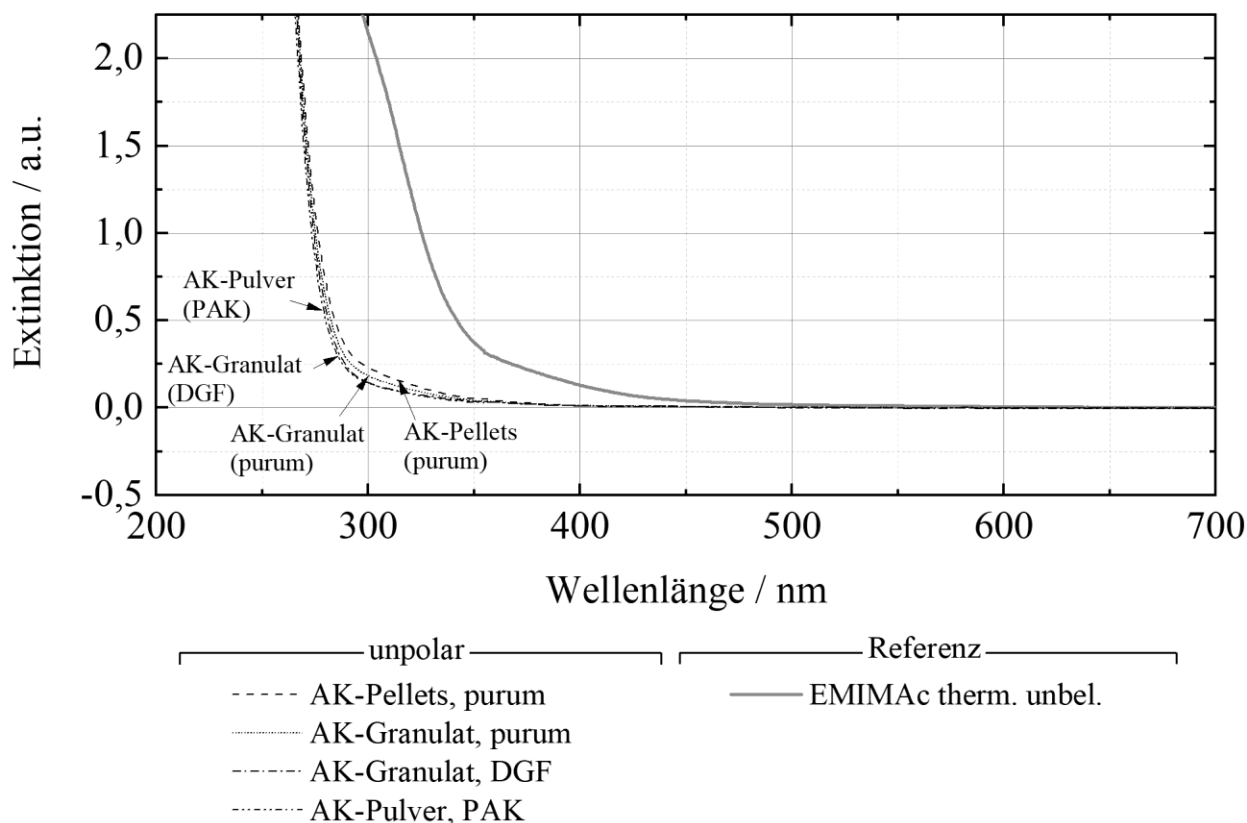


Abbildung 4-4: UV/vis-Spektrogramme nach der adsorptiven Entfärbung von thermisch unbelastetem EMIMAc, Reinstoff mit einem Wassergehalt von $x_w=0,6 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Das Adsorbens wurden im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{Adsorbens}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ zugegeben und für 48 h bei Raumtemperatur 23 °C gerührt.

4.3 Statische Entfärbungskinetiken von EMIMAc mit Aktivkohle DGF

Kohlenstoffhaltige Adsorbentien zeigen die besten Eigenschaften zur adsorptiven Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc. Weiterhin zeigte das vorangegangene Kapitel 4.2, dass Chromophore aus thermischer Belastung sowie aus der Synthese mit den getesteten Aktivkohlen adsorptiv abgetrennt werden können. Die weitere Untersuchung der Entfärbungskinetik erfolgt anhand der adsorptiven Entfärbung von EMIMAc nach thermischer Belastung durch den Celluloseprozess. Mit der Zyklenzahl nimmt der Grad der Verfärbung einer EMIMAc-Lösung zu und der Gehalt an Chromophoren steigt. Mit der Zyklenzahl können dadurch unterschiedliche Ausgangsgehalte an Chromophoren untersucht werden.

Die Untersuchung der Entfärbungskinetik erfolgt anhand der granulierten Aktivkohle DGF. Die granulierten Aktivkohle DGF erzielt nach der pulverförmigen Aktivkohle PAK die beste Entfärbungsleistung, siehe Tabelle 4-1. Die granulierten Aktivkohle DGF wurde gewählt, da die Analyse der Entfärbung anhand von UV/vis-Spektrogrammen fehleranfällig für kleine Staubpartikel ist. Um eine mögliche Kontamination der flüssigen Probe durch Aktivkohlestaub zu verringern wurde die granulierten Aktivkohle DGF für weiterführende Untersuchungen verwendet.

Abbildung 4-5 zeigt die Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess durch Aktivkohle DGF. Unter A ist die Verschiebung der UV/vis-Spektrogramme während der Entfärbung dargestellt. Der Verlauf der Spektrogramme wird in den UV-Bereich verschoben hin zu kleineren Wellenlängen. Durch physikalische Adsorption der Chromophore an der Aktivkohle sinkt deren Gehalt in der flüssigen Bulkphase ab, wodurch die Extinktion im sichtbaren Bereich des Lichts sinkt und die EMIMAc-Lösung entfärbt. Diese Beobachtung im UV/vis-Spektrum ist genau entgegengesetzt der Bildung von Chromophoren aus Abbildung 4-2 und unterstützt die These, dass Chromophore durch Aktivkohle DGF selektiv aus der EMIMAc-Lösung abgetrennt werden.

Der Gehalt an Chromophoren ist nicht direkt messbar, über die sensitive Wellenlänge $\lambda=475$ nm ist jedoch eine quantitative Aussage möglich. Abbildung 4-5 B stellt den Verlauf der Extinktion bei 475 nm aus Abbildung A dar. Zur optischen Unterstützung ist eine Potenzfunktion der Form $A \cdot t^B$ mit $A=0,28$ und $B=-0,43$ dargestellt. Die Extinktion fällt zu Beginn der adsorptiven Entfärbung stark ab und nähert sich nach ca. 30 h einem Gleichgewichtswert von $E(475 \text{ nm})=0,052 \pm 0,01$ an. Die Auftragung der Extinktionsänderung (E_0-E) in Abbildung C ist die Differenz der Extinktion zu Beginn E_0 und der Extinktion zum Zeitpunkt t , jeweils bei $\lambda=475$ nm. Zur Verdeutlichung des visuellen Verlaufs ist eine hyperbolische Anpassung der Form $(C \cdot t)/(D+t)$ mit den Anpassungsparametern $C=0,48$ und $D=1,1$ dargestellt. Werden Chromophore am Adsorbens adsorbiert, sinkt deren Gehalt in der flüssigen Bulkphase und somit auch die gemessene Extinktion $E(t)$. Die Extinktion $E(t)$ an der Referenzwellenlänge $\lambda=475$ nm ist somit proportional dem Gehalt an Chromophoren $c(t)$ in der EMIMAc-Lösung. Die Differenz der Extinktion (E_0-E) ist demnach gleichbedeutend einem Adsorbatgehalt. Die Bestimmung des

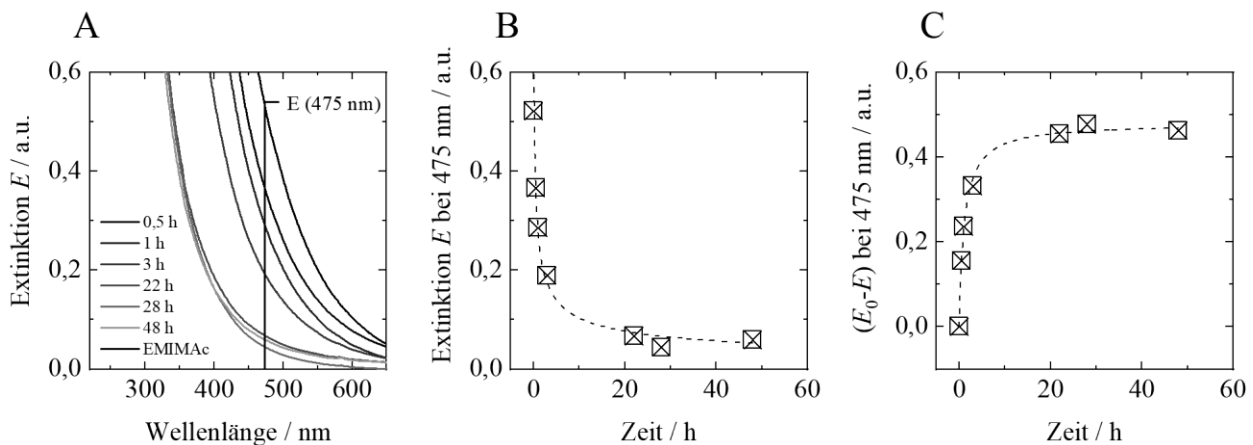


Abbildung 4-5: Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus im Celluloseprozess mit $x_w=0,6 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ durch Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{Adsorbens}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ bei 23°C unter Rühren. (A) zeigt die UV/vis-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der adsorptiven Entfärbung. (B) stellt den Verlauf der Extinktion bei 475 nm unter Verwendung einer Potenzfunktion dar und (C) die Extinktionsänderung E_0-E bei 475 nm mit der Darstellung einer hyperbolischen Anpassung.

Adsorbatgehalts q_t zum Zeitpunkt t erfolgt über die Änderung in der flüssigen Bulkphase (E_0-E). Hierbei wird q_t als Differenz $c_0-c(t)$ definiert, mit dem Gehalt der Bulkphase c_0 zum Startzeitpunkt der Kinetik $t=0 \text{ h}$ und $c(t)$ dem Gehalt zum Zeitpunkt t . Diese Darstellung der Entfärbungskinetik von EMIMAc ermöglicht den Einsatz verschiedener, etablierter, kinetischer Modelle aus der Flüssigphasenadsorption zur Beschreibung des Adsorptionsvorgangs.

Die experimentell beobachtete Entfärbungskinetik setzt sich zusammen aus dem äußeren Stofftransport der Chromophore durch die Grenzschicht um ein Adsorbenspartikel herum, dem inneren Stofftransport durch das Porennetzwerk und dem eigentlichen Sorptionsvorgang am aktiven Zentrum der Adsorbensoberfläche. Die thermische Alterung von Chromophoren beeinflusst die genannten Stofftransportvorgänge. Jeder dieser Stofftransportschritte kann limitierend auf die gesamte Entfärbungskinetik wirken und wird daher im Folgenden näher betrachtet. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen wird die Entfärbungskinetik selbst betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die Entfärbung von EMIMAc durch zwei Mechanismen bestimmt wird:

- (i) Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren und
- (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an der Aktivkohle DGF.

Beide Mechanismen werden anhand von Entfärbungskinetiken der Form E_0-E untersucht und charakterisiert. Zur Beschreibung der Entfärbung von EMIMAc-Lösungen werden kinetische Modelle auf deren Eignung analysiert sowie mit einem mechanistischen Entfärbungsmodell zur Differenzierung der beobachteten Mechanismen verglichen.

4.3.1 Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen Re , Sc , Sh

Dimensionslose Kennzahlen bieten die Möglichkeit experimentelle Einflüsse, wie Temperatur und Schüttelgeschwindigkeit auf den äußeren Stofftransport zu evaluieren. Die gemachten Betrachtungen sind unter der Annahme getroffen, dass Chromophore dem eigentlichen EMIMAc chemisch sehr ähnlich sind. Hierfür wird der Stofftransport von EMIMAc mittels dimensionsloser

Kennzahlen untersucht. Für die Betrachtung des äußeren Stofftransports während der Adsorption sind die dimensionslosen Kennzahlen Re , Sc , Sh Relevant. Die Grundlage bilden experimentell bestimmte Stoffdaten einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch einen Zyklus im Celluloseprozess mit einem Wassergehalt von $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Von dieser Lösung wurden die Dichte- und Viskositätswerte in einem Bereich von 10 °C bis 70 °C bestimmt, siehe Abbildung 3-4 und sind in Tabelle 4-2 aufgetragen. Fehlende Dichtewerte bei (10;30;40;60) °C wurden über eine lineare Ausgleichsfunktion der Form $y=mx+n$ definiert mit $m=-0,6147$ und $n=1087,81$. Die Viskosität kann über eine Potenzfunktion der Form $y=Ax^B$ mit $A=0,0720$ und $B=-0,8884$ als $f(T)$ beschrieben werden. Die Betrachtungen des Stofftransports wird unter der Annahme getroffen, dass Chromophore dem reinen EMIMAc chemisch und physikalisch sehr ähnlich sind. Daher können Stoffdaten des reinen EMIMAc aus Tabelle 3-1 zur Beschreibung chromophorer Verunreinigungen verwendet werden.

Die Reynolds-Zahl Re wird beschrieben durch:

$$Re = \frac{\rho w d_{\text{Partikel}}}{\eta}, \quad (4-2)$$

mit der Dichte ρ , der Strömungsgeschwindigkeit w , dem Partikeldurchmesser d_{Partikel} und der Viskosität η . Der mittlere Partikeldurchmesser d_{Partikel} des Aktivkohlegranulats wurde mit 1 mm abgeschätzt. Da der Strömungszustand einer geschüttelten Lösung untersucht wird, kann für die Strömungsgeschwindigkeit w die Bahngeschwindigkeit v einer sich kreisförmig bewegendenden Kugel über die Winkelgeschwindigkeit \vec{w} wie folgt bestimmt werden:

$$v = \vec{w} \cdot r_{\text{Bahn}} = 2\pi f \cdot r_{\text{Bahn}}, \quad (4-3)$$

mit der Schüttelfrequenz f und dem Bahnradius r_{Bahn} eines 2 mL Reaktionsgefäßes mit 1 mm. Die Bestimmung des Übergangsbereichs von laminar zu turbulenter Strömung wird durch die kritische Reynoldszahl Re_{krit} angegeben. Diese wird über Gl. (4-2) mit der halben Bahngeschwindigkeit v zu $Re_{\text{krit}} \approx 10$ bestimmt.

Die Schmidt-Zahl Sc ist definiert als Verhältnis der kinematischen Viskosität $\nu=\eta/\rho$ und dem Diffusionskoeffizienten D :

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (4-4)$$

Der Diffusionskoeffizient D kann unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung für niedrige Re -Zahlen bestimmt werden:

Tabelle 4-2: Experimentell bestimmte Stoffdaten Dichte ρ und Viskosität η einer thermisch belasteten EMIMAc-Lösung mit $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$.

Temperatur [°C]	Dichte [kg m ⁻³]	Viskosität [mPa·s]
10	-	8,49 ± 0,34
20	1074,8 ± 1,1	5,44 ± 0,11
30	-	3,80 ± 0,03
40	-	2,83 ± 0,00
50	1059,0 ± 1,1	2,22 ± 0,01
60	-	1,83 ± 0,01
70	1043,6 ± 1,0	1,56 ± 0,01

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r}, \quad (4-5)$$

mit der Boltzmann-Konstante $k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, der Temperatur T , Viskosität η und dem Kugelradius r . Das EMIMAc Molekül wird mit einem mittleren Radius von $r = 4,1 \text{ \AA}$ aus Tabelle 3-1 als Mittelwert angenommen.

Die Sherwood-Zahl Sh zur Bestimmung des Stofftransports an festen Kugeln nach [118] ist eine Funktion der Sc -Zahl und Re -Zahl und kann zur Bestimmung des Stofftransport für kugelförmige Adsorbentien verwendet werden [119]:

$$Sh = 2 + z_k \frac{(Re Sc)^{1,7}}{1 + (Re Sc)^{1,2}}, \quad (4-6)$$

mit dem Korrekturfaktor z_k welcher als Funktion der Sc -Zahl definiert wird:

$$z_k = \frac{0,66}{1+Sc} + \frac{Sc}{2,4+Sc} + \frac{0,79}{Sc^{1/6}}. \quad (4-7)$$

Aus der Sherwood-Zahl Sh kann der Stoffübergangskoeffizient β für den äußeren Stoffübergang nun wie folgt berechnet werden:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{L}, \quad (4-8)$$

unter Verwendung der zuvor berechneten Diffusionskoeffizienten D und der charakteristischen Länge L , welche in diesem Fall dem Partikeldurchmesser des Adsorbens d_{Partikel} entspricht. Die Verläufe der so bestimmten dimensionslosen Kennzahlen sind in Abbildung 4-6 dargestellt und werden im folgenden Abschnitt vor dem experimentellen Hintergrund diskutiert.

4.3.2 Einfluss des äußeren Stofftransports

Der äußere Stofftransport wird durch die Beweglichkeit der Moleküle und vor allem durch den Strömungszustand des Fluids bestimmt. Hierbei bildet sich eine Grenzschicht zwischen Adsorbenspartikel und der umgebenden Lösung aus. Diesen Film um das Adsorbenspartikel müssen

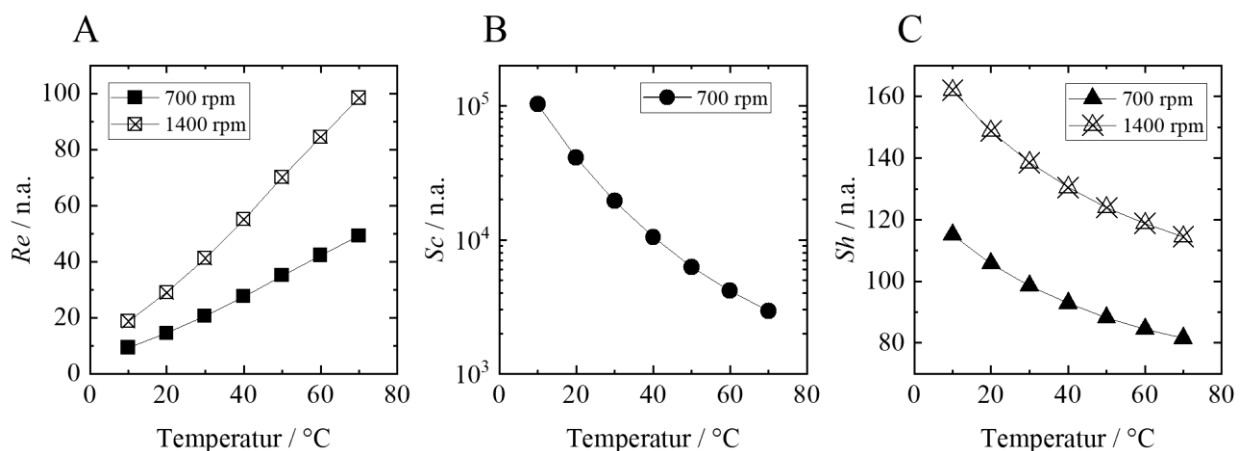


Abbildung 4-6: Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen Kennzahlen (A) Reynolds-Zahl Re , (B) Schmidt-Zahl Sc und (C) der Sherwood-Zahl Sh für reines EMIMAc in thermisch belastetem EMIMAc nach einem Zyklus mit $x_w = 0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Datenpunkte basieren auf experimentell bestimmten Stoffdaten Dichte und Viskosität aus Tabelle 4-2.

Chromophore diffusiv durchwandern, um zur Adsorbensoberfläche zu gelangen. Dies wird als äußerer Stofftransport beschrieben.

Versuchsbedingungen wie Rühr- bzw. Schüttelfrequenz der statischen Batchansätze beeinflussen den Strömungszustand um ein Adsorbenspartikel direkt ohne das Adsorptionsgleichgewicht zu beeinflussen. Darüber kann der äußere Stofftransport experimentell untersucht werden. In Abbildung 4-7 ist die Entfärbungskinetik von EMIMAc thermisch belastet durch sieben Zyklen bei 10 °C mit unterschiedlichen Schüttelfrequenzen gezeigt. Bei allen geschüttelten Versuchsreihen ändert sich die Extinktion zu Beginn sehr stark und erreicht nach ca. 150 h langsam einen Gleichgewichtswert. Eine höhere Schüttelfrequenz (1400 rpm) führt zu einem leicht schnelleren

Anstieg der Extinktionsänderung und somit auch schnelleren Entfärbung. Die erhöhte Schüttelfrequenz sorgt für eine bessere Durchmischung und kann direkt aus dem Verlauf Abbildung 4-6 A der Reynolds-Zahl Re abgeleitet werden. Die Re -Zahl gibt das Verhältnis aus Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften eines Fluids wieder. Unter der Annahme einer idealen Kugel als Adsorbenspartikel sind alle ermittelten Re -Zahlen größer $Re_{krit} \approx 10$ und befinden sich im Übergangsbereich von laminar zu turbulenter Strömung. Eine turbulente Strömung erhöht hierbei den äußeren Stofftransport erheblich [118].

Die Diffusivität von reinem EMIMAc in einer wässrigen Lösung aus thermisch belastetem EMIMAc bei 30 °C wurde über die Stokes-Einstein-Gleichung Gl. (4-5) zu $D=1,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und steigt mit der Temperatur an. Zur Einordnung beträgt der freie Diffusionskoeffizient von Glukose, als ähnlich großes organisches Molekül, im Vergleich zu EMIMAc nur ein Fünftel [119]. Das Verhältnis aus diffusivem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport wird anhand der Schmidt-Zahl Sc in Abbildung 4-6 B beschrieben. Aufgrund der hohen Dichte und Viskosität einer EMIMAc-Lösung ist der diffusive Stofftransport gehemmt und kann direkt an $Sc \gg 1000$ beobachtet werden. Mit der Temperatur steigt der diffusive Stofftransport durch den steigenden Diffusionskoeffizienten an und die Sc -Zahl sinkt. Direkt an die Sc -Zahl gekoppelt ist die Dicke

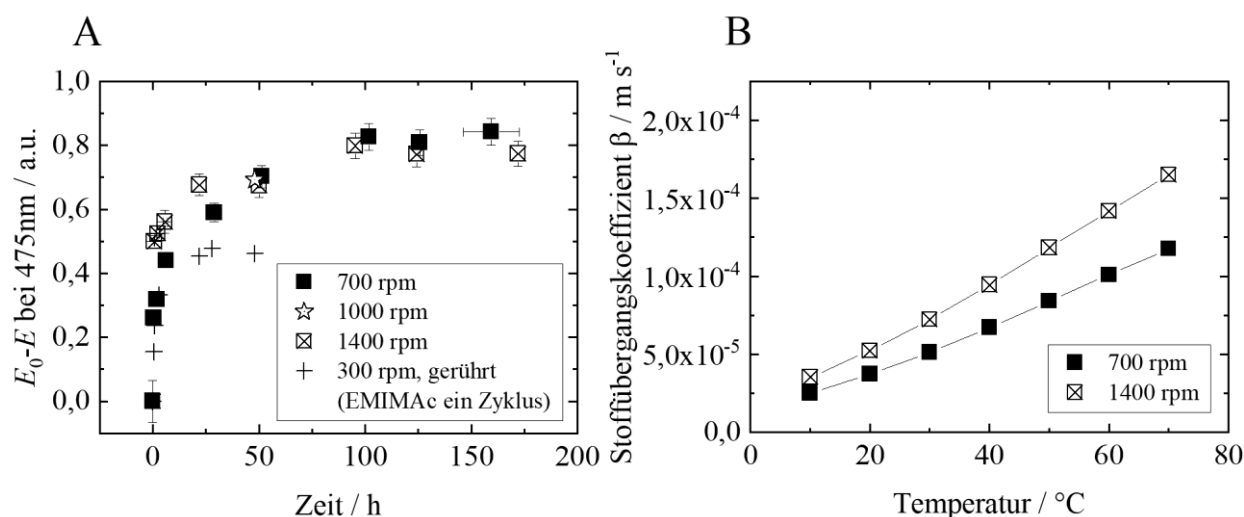


Abbildung 4-7: (A) Kinetik der Extinktionsänderung für verschiedene Schüttelgeschwindigkeiten (in rpm) während der Entfärbung von EMIMAc thermisch belastet durch sieben Zyklen mit einem Wassergehalt $x_w=0,75 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ bei 10 °C. Zum Vergleich ist die Entfärbungskinetik von EMIMAc thermisch belastet durch einen Zyklus aus Abbildung 4-5 dargestellt. (B) zeigt die Temperaturabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizient β von EMIMAc in einer EMIMAc-Lösung mit $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ für den äußeren Stoffübergang nach Gl. (4-8). Datenpunkte basieren auf experimentell bestimmten Stoffdaten Dichte und Viskosität aus Tabelle 4-2.

der Grenzschicht um ein Adsorbenspartikel im Fluid, welche ebenso mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Sherwood-Zahl Sh beschreibt das Verhältnis aus konvektivem Stofftransport zu diffusivem Stofftransport, siehe Abbildung 4-6 C. Demnach steigt mit der Temperatur der diffusive Stofftransport zwar an, dieser ist jedoch immer kleiner als der konvektive Teil. Hohe Schüttelfrequenzen (1400 rpm) resultieren in einem größeren konvektiven Anteil des Stofftransports. Demnach steigt der resultierende Stoffübergangskoeffizient β mit der Temperatur und der Schüttelfrequenz an, siehe Abbildung 4-7 B.

Die Analyse der dimensionslosen Kennzahlen Re , Sc , Sh zeigt, dass der äußere Stofftransport stark von Temperatur und Schüttelfrequenz abhängig ist. Die beobachteten Auswirkungen der Schüttelfrequenz auf die experimentellen Entfärbungskinetiken sind dabei marginal zu erkennen. Der äußere Stofftransport, scheint somit nicht gänzlich vernachlässigbar zu sein. Zum Vergleich ist in Abbildung 4-7 A die Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung nach thermischer Belastung durch einen Zyklus dargestellt, welche bei 30 °C und 300 rpm gerührt wurde. Hier erfolgt die Entfärbung noch schneller und erreicht auch schneller einen Gleichgewichtswert. Es ist anzumerken, dass mit der Zyklenzahl der thermischen Belastung auch der Gehalt an Chromophoren steigt. Damit verbunden ändert sich die Differenz aus dem Gehalt in der Bulkphase zum Gehalt der Chromophoren an der Adsorbensoberfläche, wodurch die Triebkraft der Adsorption beeinflusst wird. Die Adsorption von organischen Substanzen an Aktivkohle aus der Flüssigphase wird häufig durch die intrapartikuläre bzw. Porendiffusion als limitierender Schritt der Adsorptionskinetik bestimmt [75,94,115]. Es gilt somit den Einfluss des inneren Stofftransports auf die Entfärbungskinetik zu untersuchen.

4.3.3 Bestimmung von k_{id} und die Berechnung von k_L Werten des intrapartikulären Stofftransports

Der innere Stofftransport wird durch experimentelle Daten bei unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen, Anfangsgehalten an Chromophoren c_0 und unterschiedlichen Temperaturen T evaluiert. Die Beschreibung des inneren Stofftransports erfolgt über k_L -Werte aus dem LDF Ansatz sowie k_{id} -Werte aus dem Modell nach Weber und Morris. Wie diese bestimmt wurden wird im Folgenden erläutert.

Der LDF-Ansatz liefert einen inneren Stoffübergangskoeffizienten k_L aus Gl. (2-17) und lässt sich wie folgt beschreiben [120]:

$$k_L = \frac{15}{r_p^2} D, \quad (4-9)$$

mit dem Partikelradius des Adsorbens r_p und dem Diffusionskoeffizienten D . Nach dieser Definition ist der innere Stofftransport von Chromophoren durch das Porennetzwerk des Adsorbens abhängig von der diffusionsbestimmten Molekularbewegung der Teilchen und der Partikelgröße des Adsorbens. Hierbei wird die Beweglichkeit der Teilchen beschrieben und weiterhin ändert sich mit dem Partikelradius des Adsorbens die mittlere Wegstrecke, die ein Molekül durch das Adsorbens zurücklegen muss. Der Diffusionskoeffizient kann unter der Annahme, dass chromophore Verunreinigungen dem reinen EMIMAc sehr ähnlich sind, nach der Stokes-Einstein-Gleichung bestimmt werden und ist temperatur- und viskositätsabhängig, siehe

Gl. (4-5). Innerhalb der Poren kann sich die Viskosität der Flüssigphase im Vergleich zur Bulkphase ändern, einerseits durch Randeffekte in Poren, aber auch durch einen Gradienten innerhalb des Adsorbenspartikels, wodurch sich die Zusammensetzung und damit die Viskosität der Flüssigphase mit dem Porenradius ändert [121].

Für die Berechnung von k_L -Werten bei unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen wurde der Median einer Fraktion verwendet. Jeweils 300 μm und 450 μm für die Fraktionen (200-400) μm und (400-500) μm als mittlerer Adsorbensdurchmesser d_p bzw. umgeformt $r_p = 1/2 d_p$. Während für k_L -Werte bei unterschiedlichen Temperaturen T ein mittlerer Partikelradius des Adsorbens von 500 μm bestimmt wurde, da hier keine Fraktionierung der Partikelgröße erfolgte. Dieser mittlere Partikelradius wurde zur Bestimmung von k_L -Werten bei unterschiedlichen Anfangsgehalten an Chromophoren c_0 verwendet. Für die verschiedenen Anfangsgehalten an Chromophoren $c_0 = (0,5/0,3/0,1) \text{ g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ wurden jeweils die Viskositäten (3,8/1,8/0,9) mPa·s bestimmt und der Diffusionskoeffizient mit der Einstein-Stokes-Gleichung Gl. (4-5) berechnet. Die daraus berechneten k_L -Werte des LDF-Ansatzes sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des intrapartikulären Stofftransports bietet der mechanistische Ansatz des intrapartikulären Stofftransportmodells nach Weber und Morris über Gl. (2-15). Hierbei werden die experimentellen Daten als $f(t^{0,5})$ dargestellt und eine Transportkonstante des intrapartikulären Stofftransports k_{id} bestimmt Gl. (4-10):

$$k_{id} = \frac{(E_0 - E) - n}{t^{0,5}}. \quad (4-10)$$

Die umgeformte Geradengleichung über der Zeit $t^{0,5}$ wird durch die Extinktionsänderung $(E_0 - E)$ und den Achsenabschnitt n beschrieben. Die experimentellen Daten in der Auftragung $f(t^{0,5})$ sind in Abbildung 4-8 für (A) unterschiedliche Partikelgrößenfraktionen, (B) Anfangsgehalten an Chromophoren c_0 und (C) Temperaturen T aufgetragen. Nach Weber und Morris zeichnet sich der so erhaltene Verlauf durch drei charakteristische Bereiche aus:

Tabelle 4-3: Parameter k_{id} und n des intrapartikulären Stofftransportmodells nach Weber und Morris bei verschiedenen Anfangsgehalten der Chromophore c_0 , Temperaturen T und Partikelgrößenfraktionen d_p während der Entfärbung von EMIMAc. Berechnete Werte für den inneren Stoffübergangskoeffizient k_L wurden nach dem LDF-Ansatz ermittelt.

d_p [μm]	T [$^{\circ}\text{C}$]	k_L [s^{-1}]	k_{id} [$\text{h}^{-0,5}$]	$ n $ [a.u.]	R^2 [-]
200 < d_p < 400	70	0,051	0,133 \pm 0,023	0,043 \pm 0,030	0,866
400 < d_p < 500	70	0,023	0,102 \pm 0,012	0,019 \pm 0,016	0,936
x_w [$\text{g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	k_L [s^{-1}]	k_{id} [$\text{h}^{-0,5}$]	$ n $ [a.u.]	R^2 [-]
0,7	30	0,011	0,925 \pm 0,079	0,096 \pm 0,115	0,978
0,7	50	0,020	0,963 \pm 0,027	0,024 \pm 0,037	0,998
0,7	70	0,030	1,597 \pm 0,097	0,145 \pm 0,115	0,989
c_0 [$\text{g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	k_L [s^{-1}]	k_{id} [$\text{h}^{-0,5}$]	$ n $ [a.u.]	R^2 [-]
0,5	30	0,011	1,372 \pm 0,058	0,032 \pm 0,084	0,995
0,3	30	0,025	1,086 \pm 0,047	0,029 \pm 0,041	0,996
0,1	30	0,055	0,357 \pm 0,021	0,020 \pm 0,031	0,990

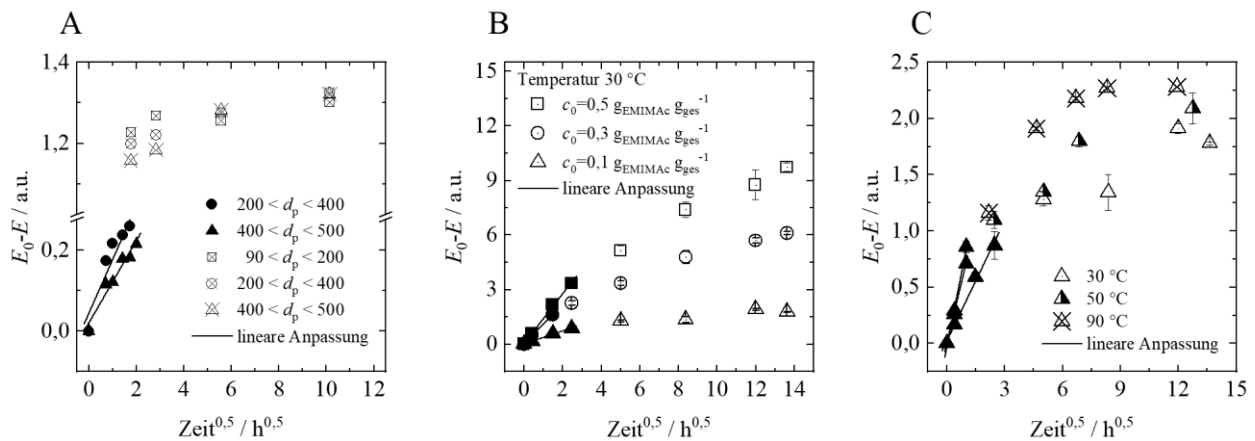


Abbildung 4-8: Entfärbungskinetik $f(t^{0.5})$ von EMIMAc thermisch belastet durch einen Zyklus (A) bei unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen mit Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,05 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$, (B) bei unterschiedlichem Anfangsgehalt der Chromophore c_0 bei 30°C mit Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$, (C) bei unterschiedlichen Temperaturen T mit Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$. Volle Symbole zeigen verwendete Werte zur linearen Anpassung (Linien). Die bestimmten Parameter des intrapartikulären Stofftransportmodells k_{id} und n sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

- Einen kurzen Anfangsbereich bestimmt durch den äußeren Stofftransport, welcher aufgrund der geringen zeitlichen Auflösung der experimentellen Datenpunkte bei langen Kinetiken hier nicht beobachtet werden kann.
- Einen Bereich konstanter Steigung, welcher allein durch den intrapartikulären Stofftransport definiert wird. Die Steigung wird als intrapartikulärer Stofftransportkoeffizient k_{id} definiert und ist als lineare Regression der verwendeten Datenpunkte (schwarze, volle Symbole) in Abbildung 4-8 dargestellt. Der Achsenabschnitt n der Geraden mit der Steigung k_{id} erlaubt eine Aussage über die Dicke der äußeren Grenzschicht sowie die Geschwindigkeit des initialen Stoffübergangs der Kinetik. Weber und Morris erläutern, dass der Adsorptionsprozess allein durch den intrapartikulären Stofftransport bestimmt wird, wenn der Achsenabschnitt $n=0$ ergibt. Die ermittelten Parameter der Geradengleichung sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.
- Danach folgt ein Bereich der langsamen Gleichgewichtseinstellung.

Die Stofftransportkoeffizienten k_L und k_{id} beider Modelle lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen ($t^{0.5}$ und t) nicht direkt miteinander vergleichen.

4.3.4 Einfluss des intrapartikulären Stofftransports

Nachdem die Modellparameter für den intrapartikulären Stofftransport k_L und k_{id} im vorangegangenen Abschnitt bestimmt wurden, folgt die Einordnung der Ergebnisse. Abbildung 4-9 A zeigt die Entfärbungskinetik von EMIMAc für verschiedene Partikelgrößenfraktionen der Aktivkohle DGF. Als Referenz ist die Entfärbung mit AK-DGF ohne Partikelgrößenfraktionierung dargestellt (Stern). Zu Beginn des zeitlichen Verlaufs deuten die halbvollen Symbole an, dass die Kinetik bei kleineren Partikelgrößen steiler verläuft. Diese Beobachtung kann auch für Entfärbungskinetiken mit kleinerem Wassergehalt $x_w=0,75 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ und niedrigerer Temperatur gemacht werden (leere Symbole). Nach ca. 100 h verlaufen die experimentellen Entfärbungskinetiken ohne signifikanten Unterschied.

Zum Vergleich zweier Partikelgrößenfraktionen zeigt Abbildung 4-9 B die k_{id} -Werte der Partikelgrößenfraktionen (200 - 400) μm und (400 - 500) μm . Demnach steigt k_{id} mit der kleineren Partikelgrößenfraktion um das 1,3-fache auf 0,132 $\text{h}^{-0,5}$. Der innere Stoffübergang steigt mit kleiner Partikelgröße des Adsorbens. Zum Vergleich lassen sich über Gl. (4-9) Stoffübergangskoeffizienten k_L bestimmen. Der k_L -Wert steigt mit der kleineren Partikelgrößenfraktion auf 0,051 s^{-1} um ca. das 2-fache an. Mit den erhaltenen Werten für k_{id} lässt sich nun über Gl. (2-15) die Kinetik für kleine Zeiten beschreiben. Der Verlauf des intrapartikulären Stofftransportmodells ist in Abbildung 4-9 A als gestrichelte Linie dargestellt. Dieses eignet sich zur Beschreibung der Kinetik bis $t \approx 4$ h. Darüber hinaus nimmt die Abweichung zu den experimentellen Werten stark zu und rührt aus der Bestimmung von Modellparametern bei kleinen $t^{0,5}$ -Werten.

Als weiteren Einflussfaktor wird die Temperatur während der Entfärbung mit Aktivkohle DGF (ohne Fraktionierung der Aktivkohle) auf den intrapartikulären Stofftransport untersucht. Abbildung 4-10 stellt die Entfärbungskinetiken bei (30/50/70) $^{\circ}\text{C}$ dar. Unabhängig von der Temperatur erreichen alle Entfärbungskinetiken einen gleichen Endwert. Höhere Temperaturen führen zu einer steileren Entfärbungskinetik mit einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung. Dieses Verhalten ist auch anhand der k_{id} -Werte zu beobachten. Diese steigen mit der Temperatur scheinbar exponentiell an, wobei der Schritt von 30 $^{\circ}\text{C}$ auf 50 $^{\circ}\text{C}$ eine geringe Erhöhung verursacht. Dagegen steigt k_{id} von 50 $^{\circ}\text{C}$ auf 70 $^{\circ}\text{C}$ mit 1,597 $\text{h}^{-0,5}$ stark an. Ein ähnlicher Verlauf ist für die berechneten k_L -Werte aus Tabelle 4-3 zu erkennen, welche mit der Temperatur eher linear steigen. Die Temperaturerhöhung ist an eine Verringerung der Viskosität geknüpft, wodurch die Diffusivität der Chromophore steigt. Die Darstellung des intrapartikulären Stofftransportmodells nach Weber und Morris in Abbildung 4-10 A (gestrichelte Linien) zeigt auch hier, dass das Modell den Anfangsbereich $t < 4$ h der Kinetik beschreiben kann. Der Anfangsbereich der Entfärbungskinetik ist demnach stark durch den intrapartikulären Stofftransport bestimmt, jedoch nicht als alleiniger geschwindigkeitslimitierender Schritt der Adsorption zu betrachten. Verglichen mit dem Einfluss der untersuchten Partikelgrößenfraktionen auf den intrapartikulären Stofftransport resultiert eine Temperaturerhöhung in deutlich höheren k_{id} -Werten. Diese können durch

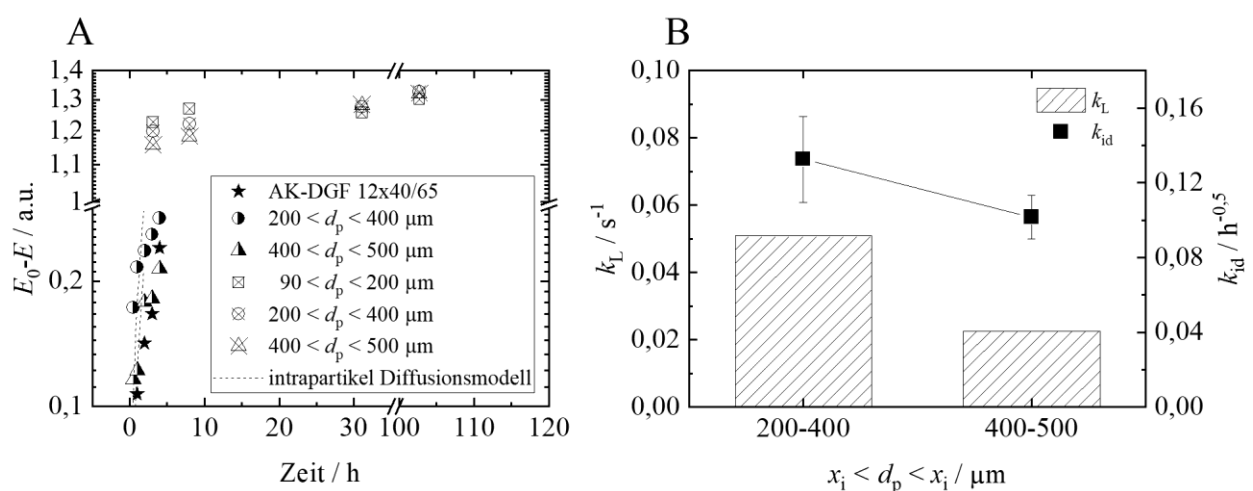


Abbildung 4-9: (A) halbvollle Symbole: Entfärbungskinetik für eine EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch einen Zyklus bei $x_w=0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ mit verschiedenen Partikelgrößenfraktionen der Aktivkohle DGF im Verhältnis 0,05 $\text{g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ bei 70 $^{\circ}\text{C}$. Das intrapartikuläre Stofftransportmodell nach Weber und Morris ist als gestrichelte Linie dargestellt. Leere Symbole: Zeigt die Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung mit einem Wassergehalt $x_w=0,75 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ bei 30 $^{\circ}\text{C}$. (B) zeigt den Intrapartikulärer Stofftransportkoeffizient k_{id} und den Stoffübergangskoeffizient k_L für zwei Partikelgrößenfraktionen aus A. Ermittelte Modellparameter sind in Tabelle 4-3 gezeigt.

kleine Partikelgrößenfraktionen weiter erhöht werden. Beide Parameter zeigen einen ausgeprägten Einfluss auf den intrapartikulären Stofftransport.

Der Anfangsgehalt an Chromophoren c_0 kann zur Untersuchung der Entfärbungskinetik und des Einflusses auf den intrapartikulären Stofftransport variiert werden. c_0 kann jedoch nicht direkt bestimmt werden, weshalb c_0 über den EMIMAc-Gehalt in $\text{g}_{\text{EMIMAc}} \text{g}_{\text{ges}}^{-1}$ definiert wird. Ein höherer EMIMAc-Gehalt resultiert zwangsläufig in einem höheren Anfangsgehalt an Chromophoren c_0 , sofern das Verhältnis der beiden Gehalte als konstant angenommen wird. Der Gehalt c_0 wird durch unterschiedliche Wassergehalte x_w eingestellt weshalb $c_0 = 1 - x_w$ gilt. Abbildung 4-11 A zeigt die Entfärbungskinetiken für unterschiedliche Anfangsgehalte c_0 bei 30 °C. Demnach steigt mit c_0 der angestrebte Gleichgewichtsendwert, gleichzeitig verläuft die Kinetik zu Beginn steiler. Die unterschiedliche Steigung ist auch in den k_{id} -Werten ersichtlich, welche mit c_0 auf $1,372 \text{ h}^{-0,5}$ ansteigen. Durch unterschiedliche Anfangsgehalte c_0 ändert sich der Gradient zwischen der Bulkphase und dem Gehalt an Chromophoren im Adsorbens. Dadurch steigt mit c_0 die Triebkraft der Adsorption und somit auch k_{id} . Die anfängliche Adsorptionsgeschwindigkeit kann anhand des Betrages von n aus dem intrapartikulären Stofftransportmodell nach Weber und Morris abgeschätzt werden. Tabelle 4-3 deutet an, dass n mit dem Anfangsgehalt c_0 steigt und somit die Adsorptionsgeschwindigkeit zu Beginn der Entfärbungskinetik.

Ein gegensätzlicher Verlauf ist für die berechneten Stoffübergangskoeffizienten k_L zu beobachten, welche entgegen k_{id} fallen, siehe Abbildung 4-11 B. Hierbei muss beachtet werden, dass sich mit der Änderung des Gehalts c_0 die Viskosität der EMIMAc-Lösung stark ändert, siehe Kapitel 3.1.3. Anhand von Gl. (4-5) steigt somit die Diffusivität der Chromophore in einer EMIMAc-Lösung drastisch mit c_0 an. Daher ist der innere Stofftransportkoeffizient k_L bei kleinem Anfangsgehalt c_0 erhöht. Dieser Effekt stammt jedoch aus der Definition des Anfangsgehaltes an Chromophoren c_0 und wird deshalb nicht weiter betrachtet. Der Anfangsbereich der Entfärbungskinetik in Abbildung 4-11 A lässt sich mit den bestimmten Parametern k_{id} und n des intrapartikulären Stofftransportmodells für die Anfangsphase $t < 4 \text{ h}$ gut beschreiben. Der intrapartikuläre Stofftransport hat einen ausgeprägten Einfluss auf den Anfangsbereich der Entfärbungskinetik.

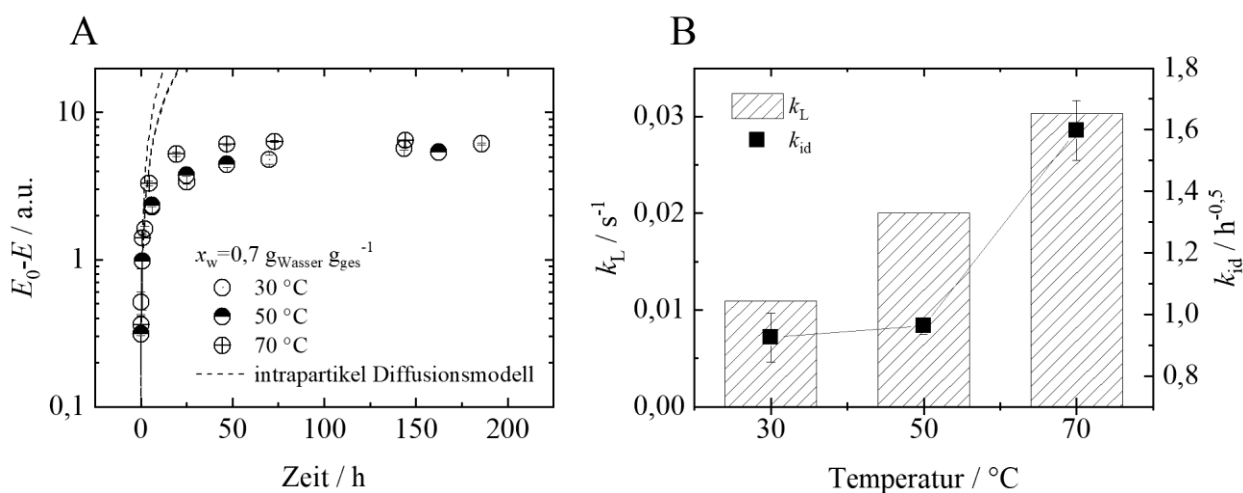


Abbildung 4-10: (A) Entfärbungskinetik von EMIMAc thermisch belastet durch einen Zyklus mit Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ (ohne Fraktionierung) bei unterschiedlichen Temperaturen für $x_w = 0,7 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{g}_{\text{ges}}^{-1}$. Gestrichelte Linien zeigen den Verlauf beschrieben durch das intrapartikuläre Stofftransportmodell nach Weber und Morris. (B) stellt die bestimmten k_{id} und k_L -Werte für den intrapartikulären Stofftransport dar. Ermittelte Modellparameter sind in Tabelle 4-3 gezeigt.

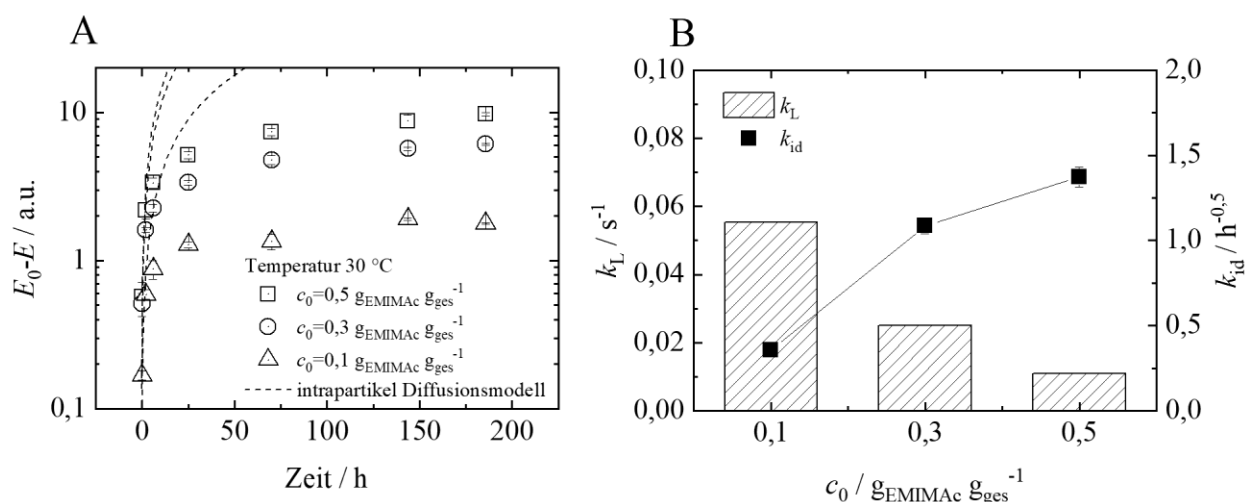


Abbildung 4-11: (A) Entfärbungskinetik von EMIMAc thermisch belastet durch einen Zyklus mit Aktivkohle DGF im Verhältnis $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ (ohne Fraktionierung) bei unterschiedlichen Anfangsgehalten der Chromophore c_0 für 30°C . Gestrichelte Linien zeigen den Verlauf beschrieben durch das intrapartikuläre Stofftransportmodell. (B) stellt die bestimmten k_{id} und k_L -Werte für den intrapartikulären Stofftransport dar. Ermittelte Modellparameter sind in Tabelle 4-3 gezeigt.

Es konnte beobachtet werden, dass der innere Stofftransport von chromophoren Verunreinigungen durch das Porennetzwerk der Aktivkohle DGF über die Partikelgröße des Adsorbens, die Temperatur und den Gehalt an Chromophoren beeinflusst wird. Kleinere Adsorbenspartikel verkürzen den mittleren Weg, den ein Adsorptiv bis zu einem Sorptionsplatz auf dem Adsorbens zurücklegen muss. Dadurch wird der intrapartikuläre Stofftransport erhöht. Die untersuchten Partikelgrößenfraktionen verbessern den intrapartikulären Stofftransport nicht so ausgeprägt wie Temperatur T oder der Anfangsgehalt an Chromophoren c_0 . Mit steigender Temperatur wird die Diffusivität der Chromophore verbessert, wodurch der Stofftransport im Adsorbens verbessert wird. Eine Temperaturerhöhung von 30°C auf 70°C führt zu einer Verdopplung des Stoffübergangskoeffizienten k_{id} . Durch einen steigenden Anfangsgehalt der Chromophore c_0 wird der treibende Gradient für den Adsorptionsvorgang verstärkt und k_{id} -Werte steigen durch den verbesserten Stoffübergang weiter an. Gleichzeitig sinkt die Diffusivität der Chromophore im Porennetzwerk durch die steigende Viskosität mit dem Gehalt c_0 , wodurch k_L -Werte sinken. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitachsen $t^{0,5}$ und t aus den beiden Stofftransportmodellen, liegen die berechneten k_L -Werte immer über den k_{id} -Werten und sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Das mechanistische Modell zur Beschreibung des intra-partikulären Stofftransports nach Weber und Morris eignet sich zur Beschreibung des Anfangsbereichs der Entfärbungskinetik $t < 4 \text{ h}$ und ist stark durch den intrapartikulären Stofftransport bestimmt.

4.3.5 Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren

Kapitel 4.1 zeigte bereits, dass es wahrscheinlich zu einer Veränderung bzw. Alterung von Chromophoren kommen kann und somit die Extinktion im UV/vis Bereich sinkt. Daher wird der Entfärbungsmechanismus (i) Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren genauer untersucht. Dazu wird die zeitliche Extinktionsänderung $E_0 - E$ bei verschiedenen Temperaturen betrachtet und ein mechanistischer Ansatz zur Beschreibung der Entfärbung mittels

Geschwindigkeitskonstanten vorgestellt. Über die Arrhenius-Gleichung kann die Aktivierungsenergie der Alterung von Chromophoren bestimmt werden. Darüber hinaus erfolgt die experimentelle Untersuchung von Mechanismus (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF in den folgenden Kapiteln.

In Abbildung 4-12 (A) ist die Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung mit einem Wassergehalt von $x_w=0,5$ g_{Wasser} g_{ges}⁻¹ unter verschiedenen Temperaturen in der Form (E_0-E) dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht einen späteren Vergleich mit statischen Messungen der Entfärbung mit Aktivkohle. Die Entfärbung der EMIMAc-Lösung wird durch thermische Alterung der Chromophore erzielt. Der Effekt der thermischen Alterung von Chromophoren ist bei 30 °C eher schwach ausgeprägt und steigt mit der Temperatur bis 90 °C prägnant an. Die experimentellen Daten zeigen, dass Chromophore aus thermischer Belastung, bei den untersuchten Temperaturen von 30 °C bis 90 °C, nicht thermodynamisch stabil sind. Wahrscheinlich verändern sich Chromophore durch den thermischen Alterungsprozess bzw. lagern sich chemisch um und werden im UV/vis-Spektrum inaktiviert. Genaue Rückschlüsse auf den Mechanismus sind nicht möglich weshalb allgemein von einer Alterung gesprochen wird. Die Geschwindigkeit dieser Alterungsreaktion steigt mit der Temperatur an. Der Effekt des Alterungsprozesses von Chromophoren ist wahrscheinlich bis zum Überschreiten der thermischen Stabilität der eingesetzten IL zu beobachten. Bei Überschreiten der thermischen Stabilität, für EMIMAc liegt diese Abhängig von der Zeit der thermischen Belastung bei ca. 110 °C [38], kommt es zur Bildung von Chromophoren durch Zersetzung des Kations. Experimente zur thermischen Belastung aus Abbildung 4-2 stützen diese These. Hierbei steigt die Extinktion einer EMIMAc-Lösung bei 120 °C in ca. 40 h bereits auf über 2 an, wo die Extinktion bei 80 °C um 0,015 sinkt.

Die genaue chemische Struktur von Chromophoren aus imidazolbasierten IL ist bisher nicht vollständig geklärt. Allerdings ist anzunehmen, dass es sich bei Chromophoren um C2-Addukte des Kations mit hohem spezifischen molaren Extinktionskoeffizient ϵ handelt [14,15,21,34]. Während der Zersetzung des Kations imidazolbasierter IL kommt es zur Bildung reaktiver Carbene. Diese lagern sich zu größeren oligomeren Strukturen zusammen. Diese C2-Addukte weisen, verglichen zum intakten Kation, eher unpolare Moleküleigenschaften auf.

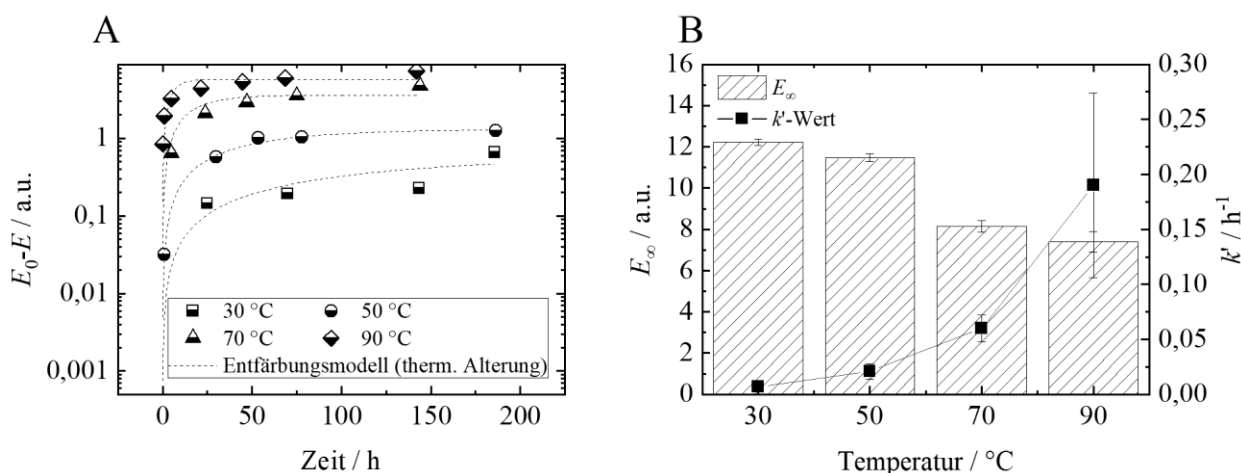


Abbildung 4-12: (A) Kinetik von E_0-E einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem Wassergehalt $x_w=0,5$ g_{Wasser} g_{ges}⁻¹. Gestrichelte Linien zeigen die Beschreibung der experimentellen Kinetiken nach dem Entfärbungsmodell für die thermische Alterung. (B) Bestimmte Parameter E_∞ und dazugehörige k' -Werte nach dem Entfärbungsmodell.

Der Alterungsprozess von Chromophoren kann als reversible Reaktion 1. Ordnung über Gl. (2-21) definiert werden. Hierüber werden die Bildung und die Alterung von Chromophoren beschrieben. Der Alterungsprozess kann anhand der Extinktionsänderung E_0 - E in Abbildung 4-12 beobachtet werden und wird mit einer zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten k' für Alterung und evtl. Bildung von Chromophoren äquivalent zu Gl. (2-25) beschrieben:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Alterung}} : E(t) = E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty}) \cdot e^{-k' t}, \quad (4-11)$$

mit einem Gleichgewichtswert der Alterungsreaktion E_{∞} und E_0 als Extinktion zu Beginn des Versuchs. Dieser mechanistische Ansatz ist Teil des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Entfärbungsmodells.

Aus den experimentellen Daten lassen sich nun Geschwindigkeitskonstanten k' und Gleichgewichtswert der Entfärbungskinetik E_{∞} bei verschiedenen Temperaturen bestimmen, siehe Abbildung 4-12 B. Die Beschreibung der experimentellen Werte ist darüber gut möglich, wie das Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle 4-4 aufzeigt. Mit der Temperatur steigt die Geschwindigkeitskonstante der Alterungsreaktion k' an. Gleichzeitig sinkt der erreichte Gleichgewichtswert der Extinktion E_{∞} , wodurch eine bessere Entfärbung bei höheren Temperaturen erreicht wird. Der experimentell beobachtete Alterungsprozess ist bei 30 °C sehr gering ausgeprägt, was in Kombination mit der geringen Datenpunktzahl dazu führt, dass die Datenanpassung mittels Origin (Levenberg-Marquardt Algorithmus) keine Konvergenz erzielt. Daher wurde die Geschwindigkeitskonstante k' manuell variiert mit dem Ziel, dass Bestimmtheitsmaß R^2 zu maximieren.

Ein ähnlicher Verlauf der Kinetik ist für die Entfärbung einer EMIMAc-Lösung mit $x_w = 0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ in Abbildung 4-13 A und B zu sehen. Hierbei ist der Anfangsgehalt an Chromophoren mit $c_0 = 0,1 \text{ g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ deutlich geringer als in Abbildung 4-12. Es ist anzumerken, dass für 30 °C keine signifikante Änderung der Extinktion detektiert wurde. Das beobachtete Verhalten bei höheren Temperaturen ist jedoch ähnlich. Mit der Temperatur steigt die Geschwindigkeit der Alterungsreaktion an, wodurch k' steigt. Äquivalent sinkt der erreichte Gleichgewichtswert E_{∞} ab, wodurch eine bessere Entfärbung der EMIMAc-Lösung erzielt wird.

Tabelle 4-4: Bestimmte Parameter des Entfärbungsmodells für die thermische Alterung von Chromophoren bei verschiedenen Wassergehalten x_w sowie Temperaturen T .

x_w [g _{Wasser} g _{ges} ⁻¹]	T [°C]	E_0 [a.u.]	E_{∞} [a.u.]	k' [h ⁻¹]	R^2 [-]
0,5	30	12,9	12,22 ± 0,15	0,007	0,705
	50	12,8	11,47 ± 0,19	0,021 ± 0,007	0,937
	70	11,8	8,15 ± 0,29	0,060 ± 0,012	0,915
	90	13,2	7,40 ± 0,50	0,190 ± 0,084	0,879
0,9	50	2,4	1,62 ± 0,08	0,003 ± 0,001	0,884
	70	2,1	1,19 ± 0,12	0,024 ± 0,009	0,934
	90	2,3	1,08 ± 0,08	0,283 ± 0,094	0,929

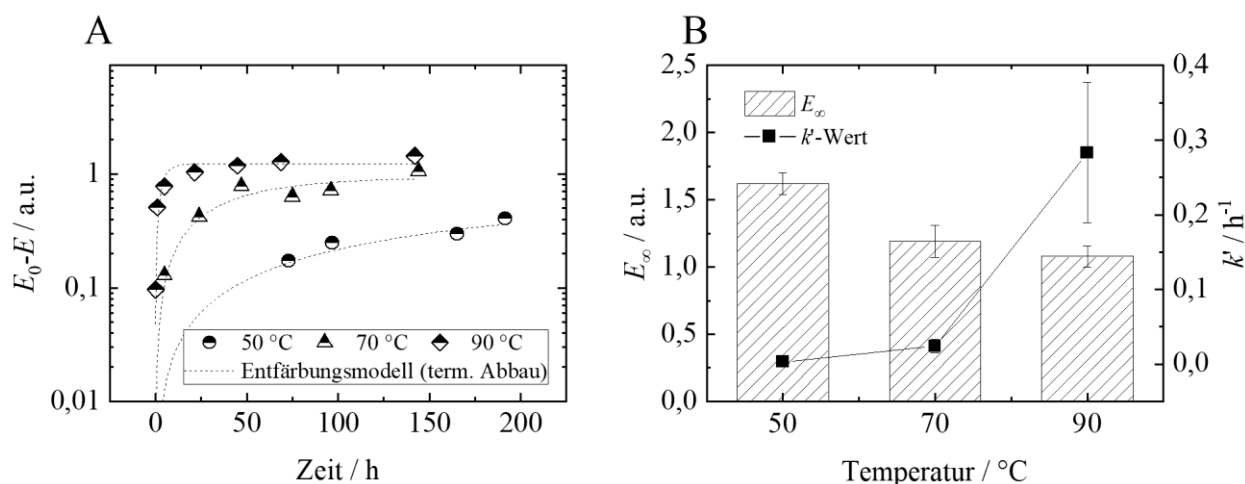


Abbildung 4-13: (A) Kinetik von E_0-E einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem Wassergehalt $x_w=0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. Gestrichelte Linien zeigen die Beschreibung der experimentellen Kinetiken nach dem Entfärbungsmodell für die thermische Alterung. (B) Bestimmte Parameter E_∞ und dazugehörige k' -Werte nach dem Entfärbungsmodell.

In Tabelle 4-4 sind die bestimmten Parameter zur Beschreibung des Entfärbungsmodells einer Alterung dargestellt. Der erreichte Gleichgewichtswert E_∞ ist bei höherem Wassergehalt geringer. Gleichzeitig sind die Geschwindigkeitskonstanten k' bei den untersuchten Wassergehalten x_w in einer ähnlichen Größenordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k' ist in Abbildung 4-14 in der linearen Form der Arrhenius Gleichung dargestellt. Hierüber lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k' wie folgt beschreiben:

$$k' = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R_0 T}}, \quad (4-12)$$

mit dem Frequenzfaktor A , der universellen Gaskonstante $R_0=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und der Aktivierungsenergie E_a . Nach dem Arrhenius Ansatz bestimmte Parameter sind in Tabelle 4-5 aufgelistet. Das Entfärbungsmodell der thermischen Alterung beschreibt in Gl. (2-23) die Geschwindigkeitskonstante k' als Summe aus thermischer Alterung sowie der Bildung von Chromophoren. Es ist davon auszugehen, dass bei Temperaturen bis 90 °C die Bildung von Chromophoren im betrachteten Versuchszeitraum nicht signifikant ist. Demnach sind die bestimmten Arrhenius-Parameter E_a und A hauptsächlich durch die thermische Alterung definiert.

Die Aktivierungsenergie der Alterungsreaktion beträgt $(50,1 \pm 2,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ für $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ und steigt mit x_w deutlich an, siehe Abbildung 4-14 B. Da E_a mit dem Wassergehalt x_w steigt, ist es möglich, dass ein hoher Wassergehalt die Alterungsreaktion inhibiert und sogar schützend wirkt. Der Frequenzfaktor A beschreibt für eine chemische Reaktion die intrinsische Stoffeigenschaft, ob es bei Kollision zweier Reaktanden zur Reaktion kommt oder nicht. Für den hier betrachteten Fall der Alterung von Chromophoren gibt A eine Art intrinsische Stabilität der Chromophore wieder und beschreibt eine Anzahl an Molekülen, die je Zeiteinheit altert. Für $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ ist $A=2,8 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ und ist deutlich kleiner als bei höherem Wassergehalt. Dies zeigt, dass der Alterungsprozess langsamer abläuft, da nur ein geringer Anteil an Chromophoren bei Erreichen der Aktivierungsenergie E_a altert. Anders bei $x_w=0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$, hier ist $A=9,5 \cdot 10^{16} \text{ h}^{-1}$ deutlich größer und somit auch die Wahrscheinlichkeit, dass es bei Erreichen der Aktivierungsenergie E_a zur Alterung kommt.

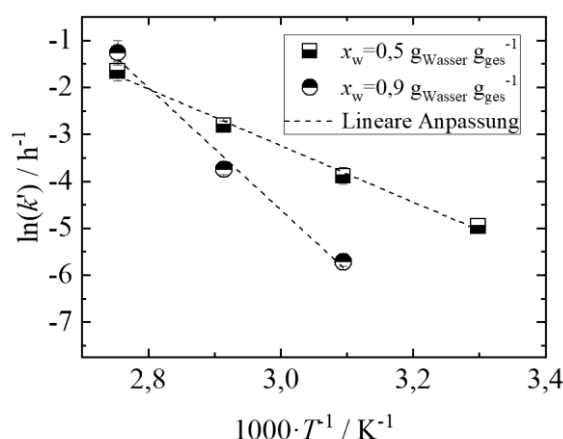


Abbildung 4-14: Arrhenius Darstellung der Temperaturabhängigkeit von k' -Werten bestimmt nach dem Entfärbungsmodell für thermische Alterung bei Wassergehalten $x_w = (0,5 \text{ und } 0,9) \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass Chromophore bei steigender Temperatur eine Alterungsreaktion durchlaufen und im UV/vis-Spektrum inaktiv werden. Die Beschreibung der experimentellen Daten ist anhand des vorgestellten Entfärbungsmodells für die thermische Alterung gut möglich. Für die Geschwindigkeitskonstanten k' konnte gezeigt werden, dass die Alterung mit steigendem Gehalt an Chromophoren in einer ähnlichen Größenordnung abläuft. Weiterhin beeinflusst der Wassergehalt den Alterungsprozess in nicht zu vernachlässigendem Maße.

Tabelle 4-5: Ermittelte Aktivierungsenergie E_a und Frequenzfaktor A aus der Geradengleichung Abbildung 4-14 nach dem Arrhenius Ansatz.

x_w [g _{Wasser} g _{ges} ⁻¹]	E_a [kJ mol ⁻¹]	A [h ⁻¹]
0,5	$50,1 \pm 2,4$	$2,8 \cdot 10^6 \pm 2,5 \cdot 10^6$
0,9	$108,3 \pm 10,9$	$9,5 \cdot 10^{16} \pm 3,6 \cdot 10^{15}$

4.3.6 Überlagerte Entfärbungskinetik mit Aktivkohle DGF

Verschiedene Adsorbentien wurden auf ihre Einfärbungseigenschaften in Abschnitt 4.2 getestet. Aktivkohlen zeigen besonders gute Entfärbungseigenschaften zur spezifischen Abtrennung von Chromophoren aus EMIMAc einerseits nach thermischer Belastung sowie zur Entfernung bereits vorhandener Chromophore aus der Synthese imidazolbasierter IL. Aus dem Adsorbentien-screening wird nachfolgend die Entfärbung von EMIMAc durch Aktivkohle DGF näher untersucht. Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse werden verschiedene kinetische Modelle aus der Flüssigphasenadsorption auf deren Eignung getestet. Dazu werden über die Geschwindigkeitsparameter der Reaktionsmodelle typischerweise k_i -Werte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und miteinander verglichen, um den kinetischen Verlauf des Sorptionsprozesses von Chromophoren an Aktivkohle DGF zu untersuchen.

Experimentell ermittelte Daten der Entfärbungskinetiken mit Aktivkohle DGF sind in der Form E_0 - E dargestellt. Diese Auftragungsart ermöglicht es, die verschiedenen Reaktionsmodelle aus der

Flüssigphasenadsorption anzuwenden, um die Entfärbungskinetik zu beschreiben. In der Flüssigphasenadsorption wird über eine Differenzmessung der Gehalt eines Soluts in der flüssigen Bulkphase unter der Randbedingung bestimmt, dass Unterschiede durch den Sorptionsprozess hervorgerufen werden. Für die Entfärbung von EMIMAc beschreibt $E_0 - E(t) = q_t$ eine Extinktionsänderung mit einem Gleichgewicht $q_e = (E_0 - E_\infty)$.

Die Prüfung verschiedener Reaktionsmodelle erfolgt über deren lineare Darstellung. Für das Modell pseudo 1. Ordnung geschieht dies über Gl. (2-10). Hierbei sollten die experimentellen Daten über einen linearen Verlauf beschrieben werden können, falls die Extinktionsänderung einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Zuvor muss der Gleichgewichtsgehalt ($E_0 - E_\infty$) bestimmt werden, um diese in Gl. (2-10) oder auch in anderen Reaktionsmodellen zu verwenden.

Dafür wurde folgende hyperbolische Anpassung verwendet:

$$E_0 - E(t) = \frac{(E_0 - E_\infty) \cdot t}{k_f + t}, \quad (4-13)$$

mit dem erreichbaren Gleichgewichtszustand ($E_0 - E_\infty$) und der Geschwindigkeitskonstanten k_f . Das Modell ermöglicht eine einfache Bestimmung von ($E_0 - E_\infty$) und kann zur Bestimmung der Modellparameter von anderen kinetischen Modellen eingesetzt werden [75]. Dies dient der einfachen mathematischen Beschreibung der experimentellen Daten. Die ermittelten Gleichgewichtswerte ($E_0 - E_\infty$) sind in Tabelle 4-6 am Ende des Kapitels aufgelistet und steigen mit der Temperatur auf $12,85 \pm 0,40$ bei 90°C an. Die Geschwindigkeitskonstante k_f sinkt stetig mit steigender Temperatur und erreicht bei 90°C ($1,92 \pm 0,38$) h.

Mit dem bestimmten Gleichgewichtszustand kann nun die lineare Auftragung nach dem Modell pseudo 1. Ordnung erfolgen. Die entsprechende lineare Auftragung ist in Abbildung 4-15 A dargestellt. Es ist deutlich, dass die Messdaten keinem einfachen linearen Trend folgen. Insgesamt sind zwei lineare Bereiche zu beobachten: ein Anfangsbereich für $t < 2$ h (Bereich 1) dessen lineare Darstellung vergrößert unter Abbildung 4-15 B gezeigt ist, und ein langsamer Bereich für $t > 2$ h (Bereich 2). Es fällt auf, dass trotz steigender Temperatur die Steigung von Bereich 1 ähnlich bleibt (ausgenommen 90°C). Die Steigung von Bereich 2 nimmt stetig mit der Temperatur zu. Weiterhin gleicht sich mit zunehmender Temperatur die Steigung der beiden linearen Bereiche an und verläuft bei 90°C fast über den gesamten Bereich der Entfärbungskinetik linear. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass mit steigender Temperatur die Entfärbung durch Alterung von Chromophoren zunimmt und die experimentell beobachtete Entfärbungskinetik überlagert.

Aus der linearen Darstellung in Abbildung 4-15 lassen sich für den Bereich 2 Parameter des Modells pseudo 1. Ordnung bestimmen, welche in Tabelle 4-6 aufgelistet sind. Die aus dem Modell ermittelten Gleichgewichtswerte können die experimentellen Daten jedoch nicht beschreiben. Für 30°C bis 70°C sind die Gleichgewichtswerte im Mittel bei 7,7 und fallen bei 90°C ab. Mit der Temperatur steigt die bestimmte pseudo Geschwindigkeitskonstante k_1 auf ($0,064 \pm 0,005$) h^{-1} für 90°C an. Generell ist die Beschreibung der experimentellen Entfärbungskinetik mit diesem Modell nicht möglich.

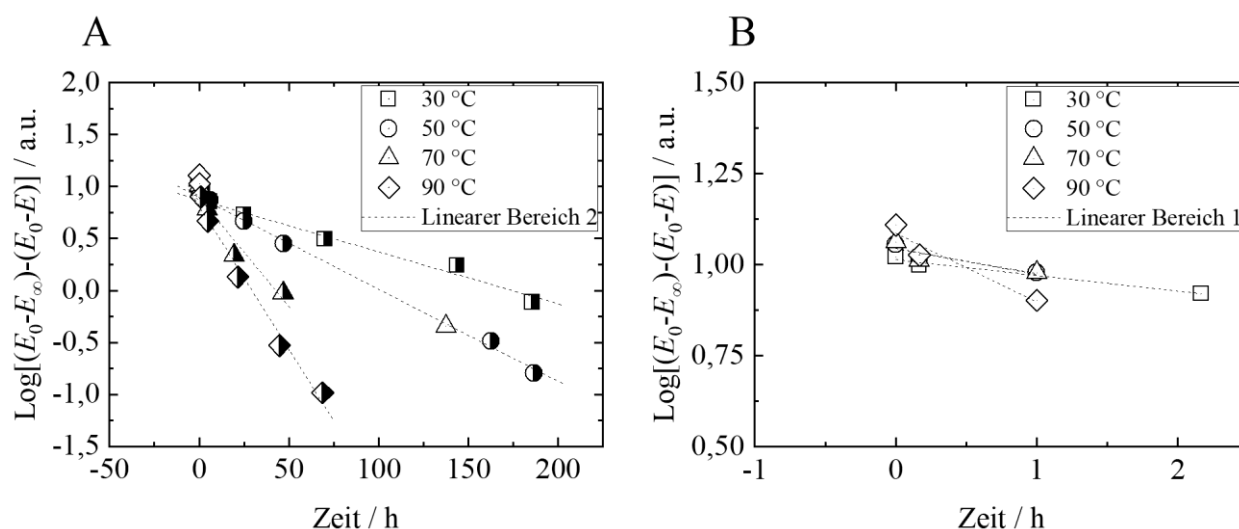


Abbildung 4-15: (A) Lineare Darstellung der Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen mit einem Wassergehalt $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ durch Aktivkohle DGF $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen nach dem Modell pseudo 1. Ordnung. Verwendete Datenpunkte zur linearen Anpassung des Bereichs zwei sind halb-gefüllt. (B) Zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des linearen Bereich 1.

Für Bereich 1 können äquivalent Modellparameter der pseudo 1. Ordnung ermittelt werden. Da lediglich drei Datenpunkte aus dem Anfangsbereich der Entfärbungskinetik $t < 2 \text{ h}$ pro Versuchsreihe zur Verfügung stehen dient dies lediglich der Abschätzung. Die ermittelten Gleichgewichtswerte $(E_0 - E_\infty)$ steigen mit der Temperatur an. Ebenso steigt die pseudo Geschwindigkeitskonstante k_1 für den ersten linearen Bereich mit der Temperatur an. Verglichen mit dem linearen Bereich 2 sind die k_1 -Werte für Bereich 1 jedoch ca. um Faktor 10 größer. Demnach ist die Geschwindigkeit der Entfärbungskinetik für Bereich 1 ($t < 2 \text{ h}$) wahrscheinlich deutlich größer als für die Entfärbung in Bereich 2 ($t > 2 \text{ h}$). Die hier beobachteten multilinenaren Bereiche wurden auch in der Literatur beobachtet und deutet darauf hin, dass die Entfärbungskinetik durch mehrere Mechanismen überlagert wird [101]. So ist es wahrscheinlich, dass Bereich 1 durch den Mechanismus (i) Entfärbung durch Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF bestimmt wird. Hingegen wird Bereich 2 eher allein durch Mechanismus (i) Entfärbung durch die Alterung von Chromophoren definiert.

Ein weiteres sehr verbreitetes Reaktionsmodell ist das Modell pseudo 2. Ordnung. Die Beschreibung durch das Modell pseudo 2. Ordnung erfolgt in seiner linearen Form über Gl. (2-14). Aus dem linearen Verlauf in Abbildung 4-16 A können Gleichgewichtswerte $(E_0 - E_\infty) = q_e$ und scheinbare Geschwindigkeitskonstanten k_2 bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 fasst hier die den Adsorptionsprozess bestimmenden Phänomene, wie der Stofftransport und der Adsorptionsprozess selbst sowie die Alterung von Chromophoren zusammen. Tabelle 4-6 zeigt den temperaturabhängigen Anstieg der Gleichgewichtswerte, welche aus dem hyperbolischen Modell stammen. Die pseudo Geschwindigkeitskonstante k_2 steigt ebenfalls mit der Temperatur an. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 unterscheiden sich bei 30 °C mit $(0,005 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$ nicht signifikant von k_2 bei 50 °C mit $(0,007 \pm 0,002) \text{ h}^{-1}$. Danach steigen die k_2 -Werte bis 90 °C stetig auf $(0,041 \pm 0,009) \text{ h}^{-1}$ an. Das Bestimmtheitsmaß R^2 des linearen Modells steigt mit der Temperatur leicht an. Somit ist es auch hier wahrscheinlich, dass die lineare Auftragung multilinear ist, und zwar verstärkt bei niedrigen Temperaturen. Grundsätzlich können die

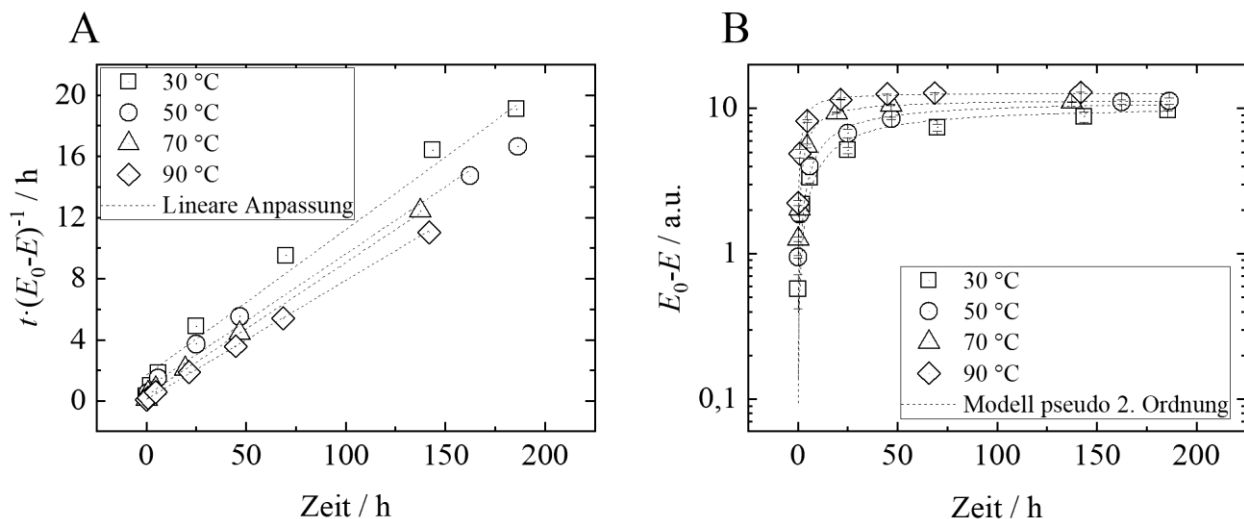


Abbildung 4-16: Lineare Darstellung der experimentellen Datenpunkte zur Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen mit einem Wassergehalt $x_w = 0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ durch Aktivkohle DGF $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$, (A) zeigt die linearisierte Darstellung des Modells pseudo 2. Ordnung und (B) zeigt die Anpassung an die experimentellen Daten durch das Modell pseudo 2. Ordnung.

experimentellen Daten mit den bestimmten Modellparametern der pseudo 2. Ordnung gut beschrieben werden, siehe Abbildung 4-16 B. Eine differenzierte Betrachtung verschiedener Phänomene ist jedoch nicht möglich.

Eine Abwandlung des Modells pseudo 2. Ordnung ist das empirische Lagergren Modell. In seiner linearisierten Form nach Gl. (2-12) wird der Gleichgewichtswert $(E_0 - E_\infty) = q_e$ aus dem hyperbolischen Modell verwendet, um die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_s zu bestimmen. Diese ist äquivalent zum Modell pseudo 2. Ordnung durch alle adsorptionsbestimmenden Phänomene und die Alterung von Chromophoren beeinflusst. Der zusätzliche Parameter n ist durch die Triebkraft der Entfärbungskinetik als Subtraktion der aktuellen Extinktion vom Endwert hoch n definiert oder in der Darstellung als Extinktionsänderung $[(E_0 - E_\infty) - (E_0 - E)]^n$. Die Werte für n wurden auf $n=2,6$ bestimmt. Hierfür wurden alle experimentellen Datenpunkte gemeinsam auf ein konstantes n angepasst. Im Vergleich zum Modell pseudo 2. Ordnung mit $n=2$ wird die Entfärbungskinetik beim Lagergren Modell stärker durch die Entfärbung im Gleichgewicht zur Entfärbung zum Zeitpunkt t bestimmt. Der Verlauf der Geschwindigkeitskonstante k_s ist ähnlich dem Modell pseudo 2. Ordnung und erreicht bei 90°C ein Maximum von $(0,011 \pm 0,003) \text{ h}^{-1}$. Das beobachtete temperaturabhängige Verhalten der Modellparameter scheint somit unabhängig vom Parameter n , welcher die Triebkraft der Entfärbung bestimmt. Auch hier ist es aufgrund von R^2 -Werten aus Tabelle 4-6 wahrscheinlich, dass bei niedrigeren Temperaturen (z. B. bei 30°C) die lineare Darstellung zunehmend multilinear wird. Somit zeigt sich auch hier eine durch mehrere Entfärbungsphänomene überlagerte Entfärbungskinetik. Die Ähnlichkeit zum Modell pseudo 2. Ordnung resultiert auch in einem ähnlichen Verlauf des Lagergren Modells in Abbildung 4-17.

Die getesteten empirischen Modelle der pseudo 2. Ordnung und dem Lagergren Modell können die experimentellen Daten gut beschreiben. Dem gegenüber kann das Modell pseudo 1. Ordnung die experimentellen Daten nicht wiedergeben. Die linearisierte Form des empirischen Modells pseudo 1. Ordnung zeigt mehrere lineare Bereiche. Auch weitere Reaktionsmodelle zeigen in ihrer linearen Form Multilinearität, vor allem bei niedrigen Temperaturen. Dies spricht dafür, dass die experimentell beobachtete Entfärbungskinetik durch mehrere Entfärbungsphänomene überlagert

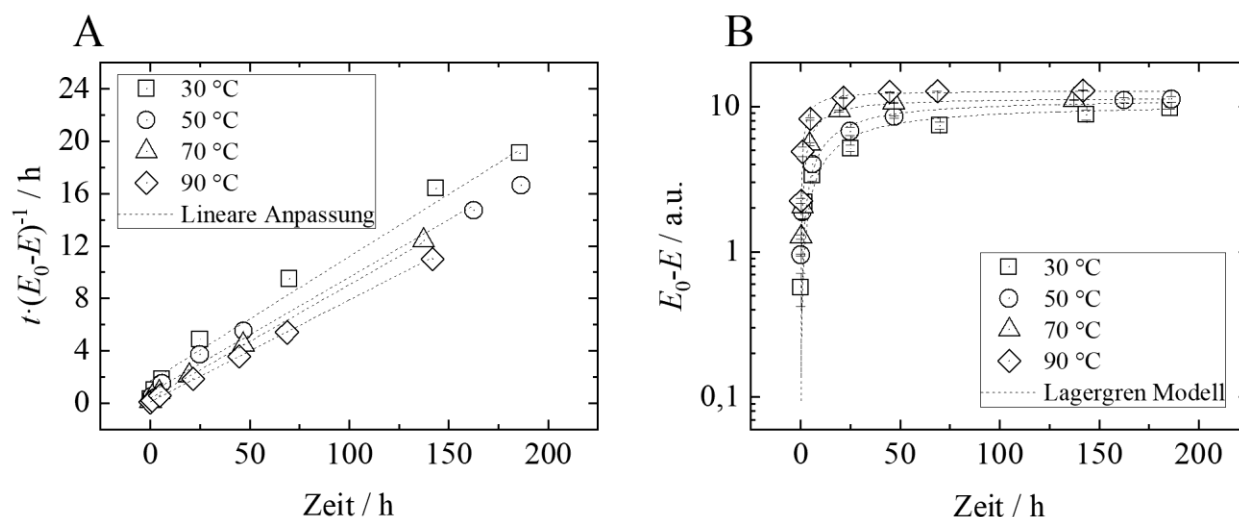


Abbildung 4-17: Lineare Darstellung der experimentellen Datenpunkte zur Entfärbungskinetik einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen mit einem Wassergehalt $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ durch Aktivkohle DGF $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$, (A) zeigt die linearisierte Darstellung des Lagergren Modells und (B) zeigt die Anpassung an die experimentellen Daten durch das Lagergren Modell.

wird. Es ist wahrscheinlich, dass für kleine Entfärbungszeiten $t < 2 \text{ h}$ die Entfärbung durch (i) Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF überlagert wird. Hingegen wird die Entfärbung für $t > 2 \text{ h}$ allein durch Mechanismus (i) Entfärbung durch Alterung von Chromophoren definiert und läuft langsam ab, siehe Abschnitt 4.3.5. Auch experimentelle Daten sind durch diese beiden Entfärbungsmechanismen überlagert, wodurch der Prozess der physikalischen Adsorption durch die getesteten Reaktionsmodelle nicht einzeln betrachtet werden kann. Deshalb sind die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_i der getesteten Reaktionsmodelle ebenso durch die Alterung von Chromophoren überlagert, wie auch durch Stofftransporteinflüsse. Eine Differenzierung zwischen den Mechanismen der Entfärbung ist nicht ohne weiteres möglich. Zur Differenzierung zwischen den Entfärbungsmechanismen ist daher ein mechanistischer Ansatz mit der Beschreibung jedes einzelnen Entfärbungsmechanismus nötig.

Tabelle 4-6: Temperaturabhängigkeit der bestimmte Modellparameter von getesteten kinetischen Reaktionsmodellen zur Beschreibung der Entfärbung von EMIMAc nach thermischer Belastung durch sieben Zyklen mit einem Wassergehalt $x_w=0,5$ g_{Wasser} g_{ges}⁻¹ mit Aktivkohle DGF im Verhältnis 0,25 g_{AK} g_{EMIMAc}⁻¹.

Modell pseudo 1. Ordnung (linearer Bereich 1)				
T [°C]	(E_0-E_∞) [a.u.]	k_1 [h ⁻¹]	R^2 [-]	
30	10,31 ± 1,02	0,100 ± 0,016	0,974	
50	11,05 ± 1,03	0,158 ± 0,058	0,881	
70	11,06 ± 1,05	0,163 ± 0,084	0,790	
90	12,17 ± 1,07	0,435 ± 0,112	0,937	
Modell pseudo 1. Ordnung (Linearer Bereich 2)				
T [°C]	(E_0-E_∞) [a.u.]	k_1 [h ⁻¹]	R^2 [-]	
30	7,46 ± 1,11	0,012 ± 0,001	0,980	
50	7,89 ± 1,07	0,020 ± 0,001	0,997	
70	7,81 ± 1,25	0,048 ± 0,009	0,939	
90	6,50 ± 1,20	0,064 ± 0,005	0,983	
Hyperbolisches Modell				
T [°C]	(E_0-E_∞) [a.u.]	k_f [h]	R^2 [-]	
30	10,50 ± 0,59	18,43 ± 5,36	0,986	
50	11,36 ± 0,90	13,23 ± 4,04	0,972	
70	11,52 ± 0,33	4,65 ± 0,65	0,994	
90	12,85 ± 0,40	1,92 ± 0,38	0,985	
Modell pseudo 2. Ordnung				
T [°C]	(E_0-E_∞) [a.u.]	k_2 [h ⁻¹]	R^2 [-]	
30	10,50	0,005 ± 0,002	0,983	
50	11,36	0,007 ± 0,002	0,990	
70	11,52	0,019 ± 0,003	0,999	
90	12,85	0,041 ± 0,009	0,999	
Lagergren Modell				
T [°C]	(E_0-E_∞) [a.u.]	n [-]	k_s [h ⁻¹]	R^2 [-]
30	10,50	2,6 ± 0,0	0,001 ± 0,001	0,983
50	11,36	2,6 ± 0,0	0,002 ± 0,001	0,999
70	11,52	2,6 ± 0,0	0,006 ± 0,001	0,999
90	12,85	2,6 ± 0,0	0,011 ± 0,003	0,999

4.3.7 Mechanistisches Entfärbungsmodell zur Differenzierung der physikalischen Adsorption von Chromophoren

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Entfärbung von EMIMAc auf zwei Mechanismen beruht (i) der Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren und (ii) der Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle. Die in Abschnitt 4.3.6 getesteten Reaktionsmodelle erlauben lediglich eine Betrachtung der experimentellen Entfärbungskinetik als Überlagerung der beobachteten Mechanismen. Eine separate Betrachtung der physikalischen Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF oder auch von Stofftransportphänomenen ist mit diesen Reaktionsmodellen nicht möglich.

Die differenzierte Betrachtung soll über ein mechanistisches Modell durch die Beschreibung jedes einzelnen Entfärbungsmechanismus erreicht werden. Dabei konnte in Abschnitt 4.3.5 gezeigt werden, dass die Entfärbung durch thermische Alterung sehr gut durch den Reaktionsansatz nach Gl. (4-11) beschrieben werden kann. Die daraus bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Alterungsreaktion k' können nun für die Beschreibung experimenteller Daten der physikalischen Adsorption verwendet werden.

Der Vergleich verschiedener Reaktionsmodelle hat gezeigt, dass es bei der Entfärbung von EMIMAc mit Aktivkohle zur Überlagerung von mehreren Entfärbungsphänomenen kommt. Vor allem eine langsame Gleichgewichtseinstellung über lange Versuchszeiträume bis zu 200 h bestärken die unter Abschnitt 2.3.3 gemachten Annahmen. Demnach wird die Kinetik hauptsächlich durch den äußeren sowie den inneren Stofftransport bestimmt. Es ist anzunehmen, dass zwei Mechanismen mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit die physikalische Adsorption bestimmen. In einem schnellen ersten Schritt erfolgt der Stofftransport durch die das Pellet umgebende äußere Grenzschicht sowie in die ersten Makro- und Mesoporen der Aktivkohle hinein. Der langsame zweite Schritt wird allein durch den intrapartikulären Stofftransport der Chromophore im Porensystem der Aktivkohle bestimmt, bis diese schließlich instantan an einer Bindungsstelle wechselwirken. Somit scheint das Double Exponential Model (DEM) besonders geeignet, um die physikalische Adsorption zu beschreiben:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{\text{Adsorption}} : E(t) = \Delta E_{\text{GGW}} - \frac{D_1}{m_a} e^{(-K_1 t)} - \frac{D_2}{m_a} e^{(-K_2 t)} . \quad (4-14)$$

Die Definition beinhaltet die Adsorbensmasse m_a und den Gleichgewichtswert der Extinktionsänderung $(E_0 - E_\infty) = \Delta E_{\text{GGW}}$ und ist hier zur Unterscheidung als ΔE_{GGW} beschrieben, welcher den Adsorbatgehalt q_e an Chromophoren beschreibt. Weiterhin werden die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 sowie äquivalent die korrespondierenden Gleichgewichtsparameter D_1 und D_2 des jeweiligen schnellen bzw. langsamen Adsorptionsschrittes eingeführt.

In Kombination mit Gl. (4-11) und Gl. (2-26) kann der zeitliche Verlauf der Extinktionsänderung wie folgt beschrieben werden und wird als mechanistisches Entfärbungsmodell bezeichnet:

$$E(t) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \cdot e^{-k' t} + \Delta E_{\text{GGW}} - \frac{D_1}{m_a} e^{(-K_1 t)} - \frac{D_2}{m_a} e^{(-K_2 t)} . \quad (4-15)$$

In Abbildung 4-18 ist die Beschreibung der experimentellen Entfärbungskinetik unter Verwendung der ermittelten Modellparameter aus der thermischen Alterung (Tabelle 4-4) durch das mechanistische Entfärbungsmodell nach Gl. (4-15) dargestellt. Ergänzend sind die daraus bestimmten Modellparameter der physikalischen Adsorption in Tabelle 4-7 aufgelistet. Wie an den

Tabelle 4-7: Bestimmte Modellparameter zur Beschreibung der Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF nach Gl. (4-15) unter Verwendung der ermittelten Modellparameter zur Beschreibung der thermischen Alterung von Chromophoren aus Tabelle 4-4.

Temperatur [°C]	ΔE_{GGW} [a.u.]	D_1 [a.u.]	K_1 [h ⁻¹]	D_2 [a.u.]	K_2 [h ⁻¹]	R^2 [-]
		schneller Schritt		langsamer Schritt		
30	9,6 ± 0,5	2,9 ± 0,5	0,443 ± 0,186	6,5 ± 0,5	0,014 ± 0,004	0,998
50	9,9 ± 0,3	2,6 ± 0,5	0,895 ± 0,387	7,0 ± 0,5	0,026 ± 0,004	0,998
70	7,5 ± 0,6	5,9 ± 2,5	0,263 ± 0,145	1,1 ± 2,4	0,031 ± 0,103	0,996
90	7,1 ± 0,1	3,9 ± 0,2	4,241 ± 0,675	3,2 ± 0,2	0,045 ± 0,008	0,999

R^2 -Werten zu sehen, beschreibt das mechanistische Entfärbungsmodell die experimentellen Verläufe sehr gut. Anders als z. B. das Modell pseudo 1. Ordnung gelingt dies mit dem mechanistischen Entfärbungsmodell über den gesamten Versuchszeitraum. Hierbei sinkt der erreichte Gehalt der Chromophoren im Gleichgewicht der physikalischen Adsorption ΔE_{GGW} mit der Temperatur von 9,6 ± 0,5 bei 30 °C auf 7,1 ± 0,1 bei 90 °C. Mit steigender Temperatur wird das Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen in Richtung Desorption verschoben, weshalb der Gehalt an Chromophoren auf der Aktivkohle DGF mit der Temperatur sinkt und eine bessere Entfärbung allein durch die physikalische Adsorption erzielt wird. Der Adsorptionsvorgang von Chromophoren auf der Aktivkohle DGF kann daher als exotherm angenommen werden.

Die Entfärbung durch physikalische Adsorption beruht auf einem schnellen und einem langsamen Adsorptionsphänomen. Dabei wurde bereits erläutert, dass Chromophore in einem ersten schnellen Schritt durch die Grenzschicht um das Adsorbenskorn diffundieren und in die ersten Makro- und Mesoporen eindringen. Dieser Schritt wird in Tabelle 4-7 durch die Parameter K_1 und D_1 beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstante K_1 steigt mit der Temperatur deutlich von (0,443 ± 0,186) h⁻¹ bei 30 °C auf (4,241 ± 0,675) h⁻¹ bei 90 °C an. Wodurch anzunehmen ist, dass mit steigender Temperatur der äußere Stofftransport deutlich verbessert wird, siehe Abschnitt 4.3.2. So ist es wahrscheinlich, dass die äußere Grenzschicht um ein Adsorbenskorn bei höheren Temperaturen durch die geringere Viskosität der Flüssigphase kleiner ausfällt als bei niedrigen Temperaturen. Zusätzlich wird der diffusive Stofftransport durch die Grenzschicht steigen. Lediglich K_1 bei 70 °C folgt diesem Trend nicht. Auch D_1 bei 70 °C fällt aus dem Trend, wobei die große Streuung dazu beitragen kann. Die bestimmten Gleichgewichtsparameter D_1 streuen mit der Temperatur, aber bleiben in einer ähnlichen Größenordnung.

Ein zweites, langsames Adsorptionsphänomen wird allein durch den intrapartikulären Stofftransport bestimmt und durch die Parameter K_2 sowie D_2 beschrieben. Auch K_2 steigt mit der Temperatur leicht auf (0,045 ± 0,008) h⁻¹ bei 90 °C an, jedoch nicht vergleichbar mit dem Anstieg von K_1 . Hier ist es wahrscheinlich, dass die Diffusivität der Chromophore im Porennetzwerk der Aktivkohle mit steigender Temperatur verbessert wird. Aus den berechneten K_2 -Werten des intrapartikulären Stofftransports lassen sich nun über Gl. (4-9) Diffusionskoeffizienten von Chromophoren im Porensystem berechnen. Bei einem abgeschätzten mittleren Partikelradius von 350 µm ergibt sich somit $D_{30\text{ °C}} = 1,103 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und steigt bei 90 °C auf $3,713 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ an. Die berechneten Werte liegen leicht unter denen der freien Diffusion von reinem EMIMAc in

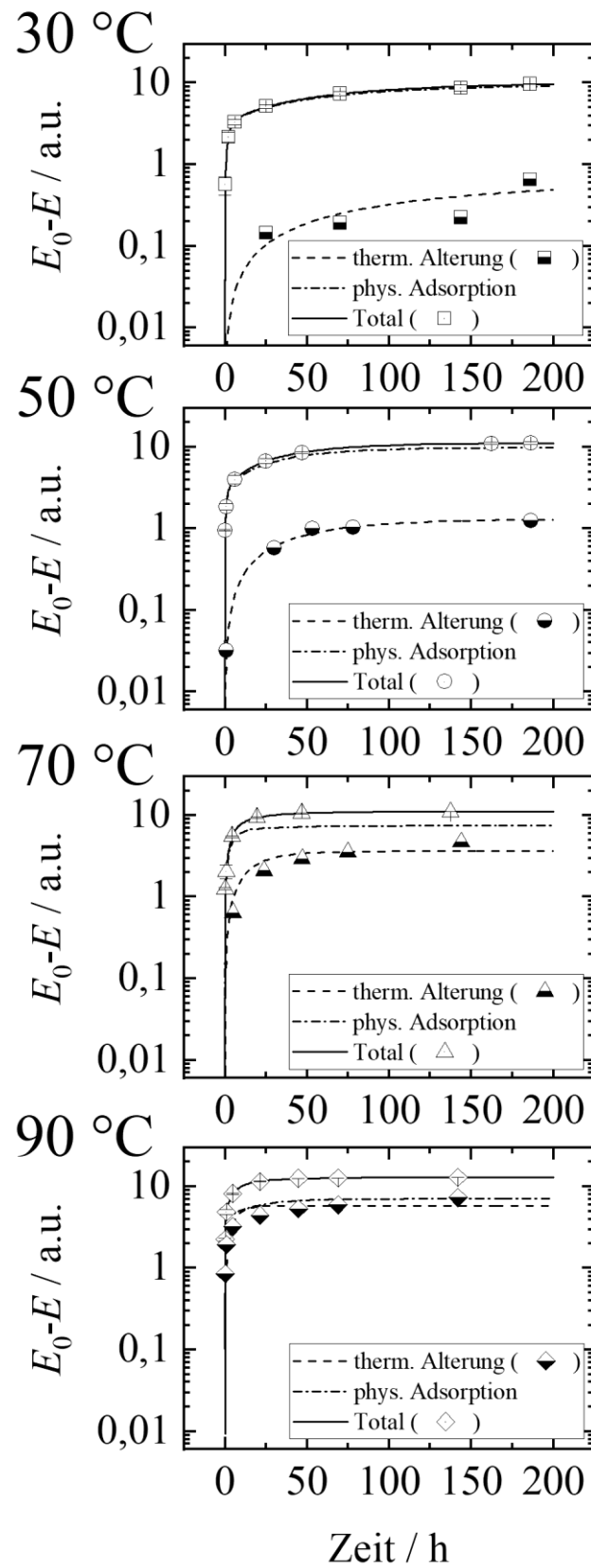


Abbildung 4-18: Temperaturabhängige Verläufe der gesamten Entfärbungskinetik (Total) sowie die Anteile der Entfärbung durch (i) Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren. Die experimentellen Datenpunkte (Symbole) wurden durch das mechanistische Entfärbungsmodell (Linien) nach Gl. (4-15) beschrieben.

Wasser mit ca. $1,826 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 30°C (Abschätzung aus der Stokes-Einstein-Gleichung Gl. (4-5)) und scheinen daher plausibel. Der Gleichgewichtsparameter D_2 sinkt scheinbar mit der Temperatur, wobei kein klarer Trend zu beobachten ist. Der intrapartikuläre Stofftransport ist hier geschwindigkeitsbestimmend für die gesamte Entfärbungskinetik durch physikalische Adsorption. Dennoch zeigt Abschnitt 4.3.2, dass der äußere Stofftransport nicht vernachlässigt werden kann, da er ebenfalls den kinetischen Verlauf beeinflusst.

Die Darstellung der individuellen Beiträge des jeweiligen Entfärbungsmechanismus an der gesamten Entfärbungskinetik sind bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 4-18 gezeigt. Die beobachtete Entfärbungskinetik wird bei 30°C fast ausschließlich durch (i) physikalische Adsorption der Chromophore definiert. Mit steigender Temperatur wird die Entfärbungskinetik zunehmend durch den Entfärbungsmechanismus (ii) thermische Alterung der Chromophore bestimmt, bis schließlich bei 90°C die erreichbare Entfärbung der beiden Mechanismen im Gleichgewicht einen ähnlich großen Beitrag leisten. Durch die thermische Alterung wird eine Entfärbung von $6,75 \pm 0,77$ erreicht und durch die physikalische Adsorption der Chromophore $6,51 \pm 0,24$. Weiterhin lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k' für die thermische Alterung und die Summe der Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 für die physikalische Adsorption vergleichen. Demnach läuft die physikalische Adsorption bei 30°C um das ca. 60-fache schneller ab als die thermische Alterung. Für 90°C ist die physikalische Adsorption noch ca. um das 20-fache schneller als die thermische Alterung.

Über die Arrheniusgleichung nach Gl. (4-12) lässt sich nun aus den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 des mechanistischen Entfärbungsmodells deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4-19 darstellen. Hierbei beschreibt E_{ai} die Aktivierungsenergie des jeweiligen Stofftransportphänomens [122]. Für den schnellen äußeren sowie beginnenden inneren Stofftransport ergibt sich E_{a1} zu $(35,3 \pm 1,8) \text{ kJ mol}^{-1}$. Dem gegenüber ergibt sich E_{a2} für den langsamen intrapartikulären Stofftransport zu $(17,1 \pm 2,4) \text{ kJ mol}^{-1}$. Werte bei 70°C wurden aufgrund der großen Unsicherheit von K_2 nicht berücksichtigt.

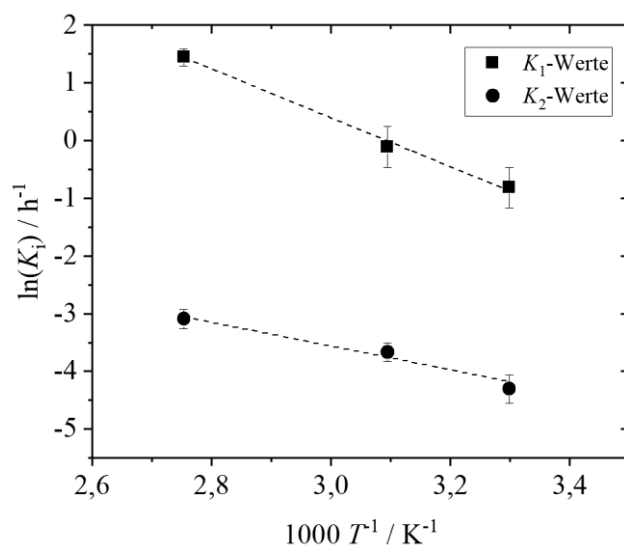


Abbildung 4-19: Darstellung der Temperaturabhängigkeit von K_1 - und K_2 Werten nach dem mechanistischen Entfärbungsmodell in einer Arrhenius Darstellung.

Abschließend gilt, dass das mechanistische Entfärbungsmodell zur differenzierten Beschreibung der Entfärbung von EMIMAc nach Gl. (4-15) die experimentelle Entfärbungskinetik gut wiedergeben kann. Es wird der jeweilige Anteil der Mechanismen (i) Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an der gesamten Entfärbungskinetik individuell differenziert. Die Entfärbung durch physikalische Adsorption verläuft schneller als die der thermischen Alterung. Mit steigender Temperatur erhöhen sich die Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 der physikalischen Adsorption stärker als k' der thermischen Alterungsreaktion, weil die physikalische Adsorption stärker durch den verbesserten Stofftransport profitiert. Bestimmte Porendiffusionskoeffizienten (z. B. $1,072 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 30 °C) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die der freien Diffusion von EMIMAc ($1,826 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 30 °C) und sind plausibel niedriger. Weiterhin konnten Aktivierungsenergien E_a der jeweiligen Stofftransportphänomene ermittelt werden.

4.4 Wiedereinsatz der Aktivkohle DGF

Nach der Entfärbung einer EMIMAc-Lösung durch Aktivkohle DGF ist diese durch Chromophore beladen, welche durch physikalische Adsorption mit der Adsorbensoberfläche wechselwirken. Diese Chromophore können durch ein geeignetes Desorptionsmittel von der Oberfläche verdrängt werden und die Aktivkohle erneut zur Entfärbung eingesetzt werden.

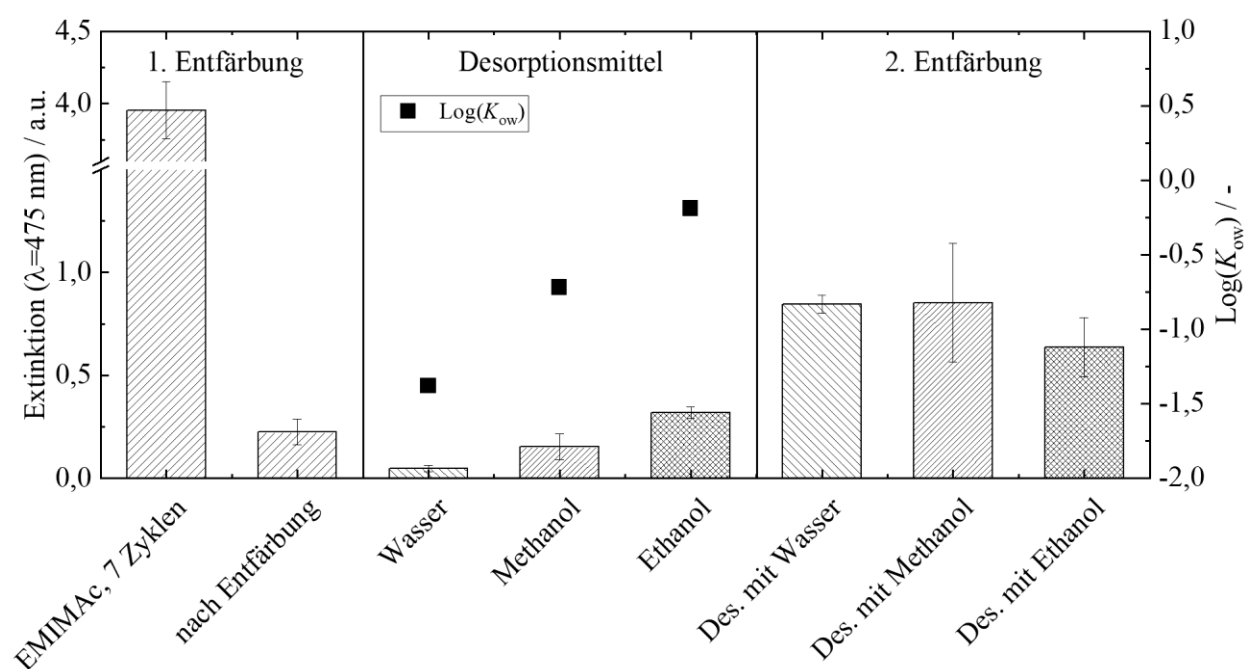


Abbildung 4-20: Bewertung des Wiedereinsatzes der Aktivkohle DGF nach der Desorption anhand der Extinktion bei 475 nm (linke Achsenunterbrechung beachten). Während der 1. Entfärbung wird Aktivkohle DGF mit Chromophoren beladen durch eine EMIMAc-Lösung thermisch belastet nach sieben Zyklen mit $x_w=0,75 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ und $0,25 \text{ g}_{\text{AK}} \text{ g}_{\text{EMIMAc}}^{-1}$ bei 50 °C für 140 h. Vergleich der Waschlösungen nach der Desorption für 140 h mit drei Lösungsmitteln bei 50 °C sowie der erneute Einsatz der gewaschenen Aktivkohle in der zweiten Entfärbung.

Der Wiedereinsatz der Aktivkohle DGF nach der Desorption durch die Lösungsmittel Wasser, Methanol und Ethanol ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Die Bewertung der Desorptionseigenschaften erfolgt anhand der Extinktion bei der für Chromophore charakteristischen Wellenlänge von 475 nm. Die Entfärbung einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen mit frischer Aktivkohle DGF verringert die Extinktion von ca. 4 auf 0,23. Die nun mit Chromophoren beladene Aktivkohle wurde mit Wasser gewaschen, um die restliche Zwickelflüssigkeit abzutrennen und anschließend für Desorptionsuntersuchungen mit Wasser, Methanol und Ethanol bei 50 °C verwendet. Abschnitt 4.3.7 hat gezeigt, dass mit steigender Temperatur das Gleichgewicht aus Ad- und Desorption in Richtung der Desorption verschoben wird. Dadurch sollte die Desorption bei höheren Temperaturen begünstigt werden. Die gewählten Desorptionsmittel unterscheiden sich in ihrem $\text{Log}(K_{\text{ow}})$ -Wert, welcher als Verteilungskoeffizient eines Zweiphasensystems aus Octanol und Wasser definiert ist. Darüber lässt sich die Hydrophilie (kleiner $\text{Log}(K_{\text{ow}})$ -Wert) oder Hydrophobie (großer $\text{Log}(K_{\text{ow}})$ -Wert) des Desorptionsmittels beschreiben. Für alle Lösungsmittel steigt die Extinktion nach der Desorption im Vergleich zu Wasser (Extinktion 0,04) an. Während der Desorption werden durch Physisorption gebundene Chromophore von der Aktivkohleoberfläche durch das Desorptionsmittel verdrängt und die Extinktion der Bulkphase steigt. Die besten Desorptionseigenschaften zeigt Ethanol, da es stärker mit dem Adsorbens wechselwirkt, wodurch vermehrt Chromophore von der Oberfläche verdrängt werden. Zusätzlich verdeutlichen die $\text{Log}(K_{\text{ow}})$ -Werte, dass die Desorption durch hydrophobere Lösungsmittel begünstigt wird.

Nach der Desorption mit dem jeweiligen Lösungsmittel wurde die Aktivkohle DGF ausgeheizt und erneut zur Entfärbung einer thermisch belasteten EMIMAc-Lösung eingesetzt. Der erneute Einsatz von Aktivkohle, welche mit Wasser oder Methanol desorbiert wurde, erreicht für beide eine ähnliche Extinktion nach der zweiten Entfärbung. Im Vergleich dazu erreicht Aktivkohle, welche mit Ethanol desorbiert wurde, eine niedrigere und somit bessere Entfärbung. Der Desorptionsschritt mit Ethanol verdrängt mehr Chromophore von der Adsorbensoberfläche, wodurch die Kapazität der Aktivkohle zur Entfärbung einer EMIMAc-Lösung höher ist. Jedoch wird mit einem Desorptionsschritt nicht die ursprüngliche Extinktion wie durch den Einsatz frischer Aktivkohle erreicht. Gemessen an der erreichten Extinktionsdifferenz mit frischer Aktivkohle erreicht mit Ethanol desorbierte Aktivkohle noch 90 % der ursprünglichen Extinktionsdifferenz. Für eine vollständige Regeneration zur Verdrängung aller Chromophore auf dem Adsorbens reicht ein Desorptionsschritt nicht aus.

Weiterhin sinkt das spezifische Porenvolumen der Aktivkohle DGF durch den Wiedereinsatz von $0,591 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0,381 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dabei können Reste von Chromophoren bzw. von EMIMAc auf dem Adsorbens dazu führen, dass Porenraum belegt wird und somit die Kapazität der Aktivkohle für die Entfärbung sinkt. Die spezifische Adsorbensoberfläche a_{spez} bleibt mit $1120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ähnlich hoch zu frischer Aktivkohle DGF.

Um Veränderungen der Aktivkohle durch den Wiedereinsatz auszuschließen, wurde deren Zusammensetzung nach der Desorption untersucht. Abbildung 4-21 zeigt die Elementaranalyse von frischer Aktivkohle und Aktivkohle nach einem Desorptionsschritt mit Ethanol. Der Molanteil von Aluminium, Chlor, Natrium, Phosphor und Silizium sinkt nach der Desorption und kann durch Auswaschen während der Entfärbung bzw. Desorption hervorgerufen werden. Der Kohlenstoff- und Schwefelanteil bleiben durch den Wiedereinsatz der Aktivkohle unverändert. Anders der Sauerstoffanteil, welcher durch den Wiedereinsatz von $0,140 \text{ mol mol}_{\text{ges}}^{-1}$ auf $0,144 \text{ mol mol}_{\text{ges}}^{-1}$

steigt und die Adsorbensoberfläche somit leicht polarer wird. Genauso steigt der Stickstoffanteil nach dem Wiedereinsatz von $0,138 \text{ mol mol}_{\text{ges}}^{-1}$ auf $0,152 \text{ mol mol}_{\text{ges}}^{-1}$. Eine nicht vollständige Desorption der Chromophore bzw. Reste von EMIMAc auf der Aktivkohle können den Stickstoffanteil durch Stickstoff aus dem Imidazolring des Kations erhöhen. Der erneute Einsatz von Aktivkohle zur Entfärbung von imidazolbasierten IL ist somit grundsätzlich möglich.

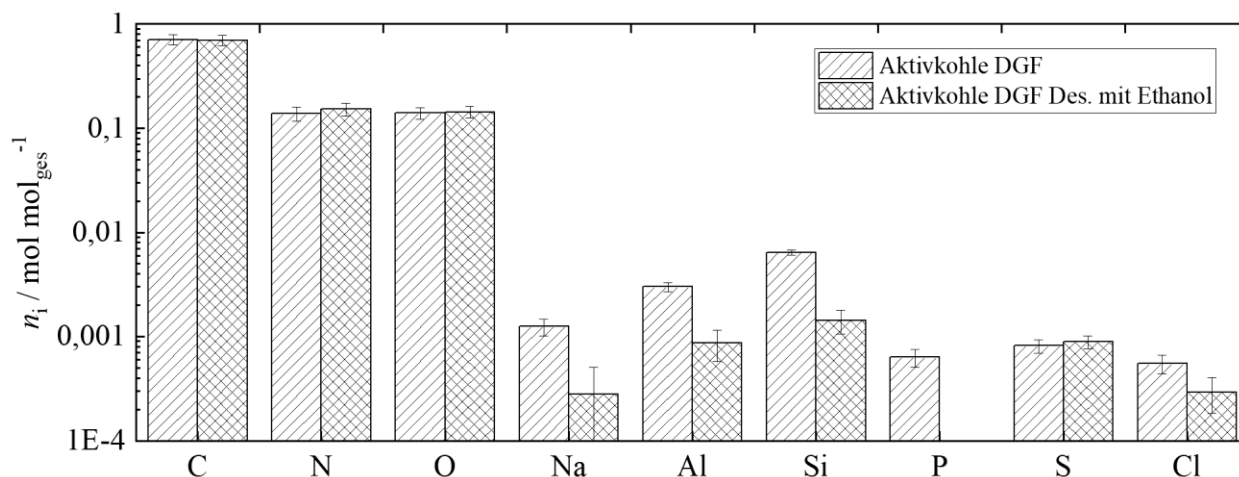


Abbildung 4-21: Vergleich der Zusammensetzung von frischer Aktivkohle DGF und nach der Desorption mit Ethanol. Ermittelt durch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gekoppelt mit der Elementaranalyse (EDX).

4.5 Dynamische Entfärbung von EMIMAc an einem Aktivkohle DGF-Festbett

Bisherige Untersuchungen beschränkten sich auf statische Batch-Messungen, wobei Schwierigkeiten auftreten können. Die Differenzmessung der Extinktion E_0-E erhöht hierbei den Messfehler und zudem kann dieser durch kleine Adsorbensmassen mit Inhomogenitäten erhöht werden. Im Batch-Ansatz ist zusätzlich eine Separation der festen von der flüssigen Phase nötig, um diese zu analysieren. Während des Wiedereinsatzes der Aktivkohle zur Entfärbung, kann es daher zu Verlusten der IL kommen. Die dynamische Entfärbung an einem durchströmten Aktivkohle DGF-Festbett kann hier analytische Vorteile bieten. Das Verfahren ist technisch etabliert, sowie auch industriell robust einzusetzen und wird unter anderem in der Abtrennung von Komponenten aus der Flüssigphase eingesetzt [89,109,123,124]. Zudem erfolgt die Fest/flüssig-Trennung im Säulenaufbau und Flüssigkeitsverluste können durch Recyclingstrategien effektiv minimiert werden. Durch Labordaten ist ein Scale-up in den großtechnischen Maßstab gut möglich [125]. Daher wird nachfolgend die dynamische Entfärbung einer EMIMAc-Lösung durch Aktivkohle DGF der Fraktion $200 - 400 \mu\text{m}$ in einem Festbett untersucht. Weiterhin können der Temperatureinfluss sowie verschiedene Leerrohrgeschwindigkeiten w_{Leer} auf die Entfärbung untersucht werden und vor den gewonnenen Erkenntnissen aus statischen Messungen diskutiert werden. Somit können optimale Betriebsparameter für die Entfärbung evaluiert werden.

Tabelle 4-8: Bestimmtes Flüssigkeitsvolumen des Versuchsaufbaus zur dynamischen Entfärbung an einem Festbett und der entsprechenden Verweilzeiten der Flüssigkeit im Festbett für zwei Anlagenaufbauten zur Variation der Temperatur T und der Leerrohrgeschwindigkeit w_{Leer} .

Anlagenaufbau	Variation T	Variation w_{Leer}
Fl. Volumen der Schläuche und Peripherie [ml]	0,782	0,473
Fl. Volumen gepackte Säule [ml]		0,563
Fl. Volumen der Festbetтанlage [ml]	1,35	1,04
Volumenstrom [ml min ⁻¹]	0,7	0,7 / 2,0
Anlagenverweilzeit τ_{Anlage} [min]	1,92	1,48 / 0,52
Festbettverweilzeit τ_{Bett} [min]	0,80	0,80 / 0,28

Zur Entfärbung wird eine thermisch belastete EMIMAc-Lösung durch ein gepacktes Aktivkohle DGF Festbett mit einer mittleren Partikelgröße $d_{\text{Partikel}} = (385,1 \pm 0,5) \mu\text{m}$ gepumpt und die Extinktion am Ausgang der temperierten Säule gemessen. Statische Messungen haben gezeigt, dass zwei Mechanismen zur Entfärbung von EMIMAc beitragen: (i) Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren und (ii) Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF. Die thermische Alterung läuft deutlich langsamer ab als die physikalische Adsorption (ca. Faktor 20 bei 90 °C aus Kapitel 4.3.7). Die Verweilzeit der Flüssigphase am Festbett τ_{Bett} ist bei den betrachteten w_{Leer} kleiner einer Minute, weshalb die Entfärbung im Festbett fast ausschließlich durch physikalische Adsorption bestimmt wird. Die Bestimmung der Verweilzeiten ist in Tabelle 4-8 erläutert.

Der Anlagenaufbau zur dynamischen Entfärbung an einem Festbett wurde für Versuche zur Variation der Temperatur und der Leerrohrgeschwindigkeit geändert. Das Anlagenvolumen setzt sich aus dem Flüssigkeitsvolumen im Festbett sowie dem Flüssigkeitsvolumen der Schläuche und der Peripherie zusammen und ist in Tabelle 4-8 aufgelistet. Das Flüssigkeitsvolumen im Festbett wird über die umhüllende Dichte der AK aus Messungen durch Quecksilberintrusion zu $\rho_{\text{Hülle}} = 0,681 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Diese berücksichtigt das Volumen des Gerüstmaterials der Aktivkohle sowie der verschlossenen und auch der zugänglichen Poren an einem Partikel. Nach Subtraktion des Festbettvolumens vom Volumen der Leersäule wird das Flüssigkeitsvolumen des Festbetts erhalten. In Summe mit dem Volumen der Schläuche und der Peripherie wird das Anlagenvolumen erhalten. Die Verweilzeit der Anlage τ_{Anlage} wird als Quotient aus Anlagenvolumen zu Volumenstrom definiert. Bezogen auf das Festbettvolumen kann so die Verweilzeit der Flüssigkeit am Festbett τ_{Bett} bestimmt werden und liegt für beide Anlagenaufbauten unter einer Minute.

Die dynamische Entfärbung wird anhand von Durchbruchkurven (DBK) über das Elutionsvolumen $V = \dot{V} \cdot t$ aufgetragen. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt über die normierte Extinktion bei 475 nm als Verhältnis der Extinktion am Eintritt der Säule c_{ein} zur Extinktion am Austritt der Säule c_{aus} . Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass anders als bei klassischen Durchbruchkurven das Festbett die ionische Flüssigkeit nicht zurückhalten soll, sondern die EMIMAc-Lösung durch Adsorption von Chromophoren entfärbt werden soll. Daher wird als Referenz der Verlauf einer thermisch unbelasteten EMIMAc-Lösung mit dem Verlauf der DBK dargestellt. Diese Referenz verläuft bei einer normierten Extinktion von 0,71. Die Menge an Chromophoren in dieser Referenz EMIMAc-Lösung stammt aus der Synthese.

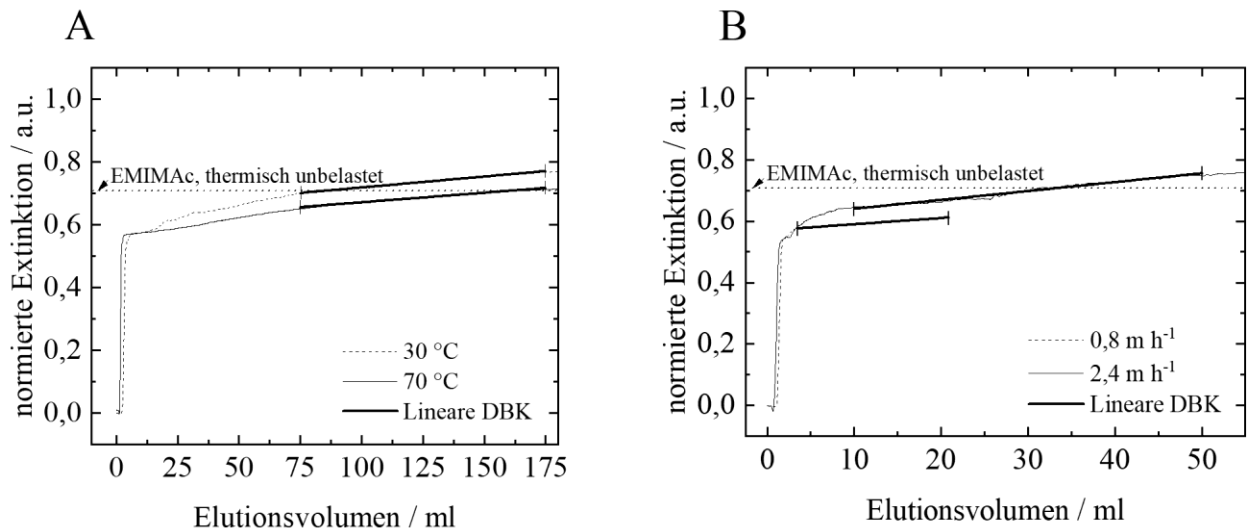


Abbildung 4-22: Durchbruchkurven der Entfärbung einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch einen Zyklus mit einem Wassergehalt von $x_w=0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$. (A) Zeigt die Durchbruchkurven bei 30 °C und 70 °C bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von $0,8 \text{ m h}^{-1}$. (B) Stellt die Durchbruchkurven für unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten bei 70 °C dar. Als Referenz ist die normierte Extinktion einer thermisch unbelasteten EMIMAc-Lösung dargestellt. Der fett markierte Bereich zeigt die Anpassung der linearen Durchbruchkurve DBK.

Abbildung 4-22 A zeigt die DBK der Entfärbung einer EMIMAc-Lösung bei 30 °C sowie 70 °C. Beide Kurven brechen bereits kurz nach Versuchsbeginn durch. Für 70 °C nach einem Elutionsvolumen von 1,5 ml und bei 30 °C nach 3,7 ml, wobei das Anlagenvolumen in Tabelle 4-8 auf 1,35 ml bestimmt wurde. Der Durchbruch erfolgt bei einer normierten Extinktion $\geq 0,05$. Weil die Entfärbung untersucht wird, ist der Gehalt an EMIMAc in der Flüssigphase mit $0,1 \text{ g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ relativ hoch, wodurch das Festbett mit EMIMAc überladen wird. Das Aktivkohle Festbett kann die EMIMAc-Lösung nicht zurückhalten und bricht deshalb fast instantan durch. Vorangegangene Untersuchungen in Abschnitt 3.1.1 haben gezeigt, dass auch reines EMIMAc eine nicht zu vernachlässigende Extinktion bei 475 nm besitzt und dieses hier annähernd instantan durch das Festbett bricht.

Durch den Temperaturunterschied verschiebt sich die DBK für 70 °C zu kleineren normierten Extinktionen. Ab einer normierten Extinktion von ca. 0,6 verlaufen beide DBK über den beobachteten Versuchszeitraum linear ansteigend. Dieser Bereich wird sowohl durch den Stofftransport von Chromophoren an die Aktivkohleoberfläche und durch die Thermodynamik der Adsorption bestimmt. Die Steigung der Durchbruchkurve enthält somit Informationen zu den genannten Phänomenen und beschreibt den Sorptionsvorgang. Es scheint daher plausibel, den beobachteten Bereich durch eine lineare DBK der Form $y=m_{\text{DBK}} \cdot x+n$ mit der Steigung m_{DBK} zu beschreiben. Eine große Steigung m_{DBK} sorgt für ein schnelles Durchbrechen des Festbetts und beinhaltet einen niedrigen Stoffübergang. Durch einen hohen Stoffübergang werden mehr Chromophore an der Adsorbensoberfläche im Festbett zurückgehalten und m_{DBK} ist niedrig.

Die Steigung m_{DBK} der linearen DBK ist in Tabelle 4-9 aufgelistet und kann als kinetischer Parameter verstanden werden. Die Bestimmung der linearen DBK ist in Abbildung 4-22 gezeigt. Die Steigung m_{DBK} sinkt durch die Temperaturerhöhung von 30 °C auf 70 °C auf $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ ml}^{-1}$ leicht ab. Wie in Batch-Messungen beobachtet steigt mit der Temperatur der Stofftransport deutlich an, wodurch die physikalische Adsorption von Chromophoren an Aktivkohle DGF beschleunigt wird. Dadurch flacht die DBK ab. Hierdurch wird zusätzlich eine bessere Entfärbung

der EMIMAc-Lösung erzielt, wodurch die DBK horizontal zu kleineren normierten Extinktionen verschoben wird.

Abschnitt 4.3.7 zeigt, dass die Temperatur neben dem Stofftransport auch deutlich die Sättigungsbeladung der AK bestimmt. Mit steigender Temperatur wird das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung Desorption verschoben, weshalb die Sättigungsbeladung der Aktivkohle DGF sinkt. Die Sättigungsbeladung bestimmt entscheidend die Kapazität des Festbetts zur Entfärbung von EMIMAc. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei höheren Temperaturen die Menge der physikalisch adsorbierten Chromophore im Festbett sinkt und das Festbett bereits bei kleineren Elutionsvolumina durchbricht.

Zum Vergleich sind in Tabelle 4-9 die Elutionsvolumina bis zum Erreichen der Extinktion einer thermisch unbelasteten EMIMAc Lösung $V_{0,71}$ aufgelistet. Hieran ist erneut zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung das gereinigte EMIMAc-Volumen von 83 ml auf 181 ml bei 70 °C erhöht. Hierbei konnte kein vorzeitiger Durchbruch des Festbetts beobachtet werden.

Die Annahme einer linearen DBK bis zum Erreichen des Sättigungskriteriums, der normierten Extinktion von 0,95, erlaubt es, Festbettparameter wie Höhe der Massentransferzone H_{MTZ} sowie die Festbettausnutzung B abzuschätzen. Dies dient dazu, die Temperaturabhängigkeit der Parameter qualitativ zu bewerten. Die Verringerung der Sättigungsbeladung im Festbett mit steigender Temperatur kann darüber nicht wiedergegeben werden und muss bei der Betrachtung berücksichtigt werden. So wird z. B. die Sättigung des Festbetts bei 30 °C nach einem Elutionsvolumen von 434 ml und bei 70 °C erst nach 558 ml erreicht. Die Abschätzung der Höhe der Massentransferzone MTZ im Festbett erfolgen über [125]:

$$H_{MTZ} = H \frac{(V_{0,95} - V_{0,05})}{V_{0,95}}, \quad (4-16)$$

mit der Festbetthöhe $H=22$ mm, $V_{0,95}$ als das Elutionsvolumen in der Sättigung und $V_{0,05}$ bei Erreichen des Durchbruchkriteriums definiert sind. Die Werte in Tabelle 4-9 zeigen, dass die MTZ fast durch das gesamte Festbett reicht und bestärken eine starke Stofftransportlimitierung der Kinetik.

Die Fläche unter der DBK gibt zudem die Menge der aufgenommenen Chromophore wieder. Unter Verwendung der linearen DBK kann für das Festbett die Betausnutzung B wie folgt bestimmt werden:

$$B = \frac{q_{0,71}}{q_{0,95}} \cdot 100 \%, \quad (4-17)$$

mit $q_{0,95}$ als Menge der aufgenommenen Chromophore bei Erreichen des Sättigungskriteriums von $V_{0,95}$ bezogen auf die Adsorbensmasse $m_{AK}=0,472$ g des Festbetts. Da die Betausnutzung der

Tabelle 4-9: Charakteristische Parameter der Durchbruchkurven bei verschiedenen Temperaturen und Leerrohrgeschwindigkeiten ergänzend zu Abbildung 4-22.

w_{leer} [m h ⁻¹]	T [°C]	m_{DBK} [ml ⁻¹]	R^2 [-]	$V_{0,05}$ [ml]	$V_{0,71}$ [ml]	$V_{0,95}$ [ml]	$q_{0,71}$ [g ⁻¹]	$q_{0,95}$ [g ⁻¹]	H_{MTZ} [mm]	B [%]
0,8	30	$0,69 \cdot 10^{-3}$	0,993	3,7	82,7	433,8	108,7	723,9	21,81	15,0
0,8	70	$0,61 \cdot 10^{-3}$	0,987	1,5	160,8	557,5	218,0	914,0	21,94	23,9
0,8	70	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,993	1,2	68,3	187,6	90,5	300,0	21,86	30,2
2,4	70	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,982	0,9	31,1	117,3	41,3	192,0	21,83	21,5

Entfärbung einer EMIMAc-Lösung in Referenz einer thermisch unbelasteten EMIMAc-Lösung als Reinstoff betrachtet wird, ist das Durchbruchskriterium bei Erreichen der normierten Extinktion von 0,71 definiert. Durch dieses Qualitätskriterium wird sichergestellt, dass bis zum Erreichen des Durchbruchskriteriums $V_{0,71}$ die EMIMAc-Lösung mit einem mindestens gleichen Chromophorengehalt wie EMIMAc als Reinstoff am Säulenausgang erhalten wird. Somit gibt $q_{0,71}$ die Fläche unter der DBK bis zum Erreichen der normierten Extinktion von 0,71 bezogen auf die Adsorbensmasse m_{AK} wieder und ist in Tabelle 4-9 aufgelistet.

Demnach steigt B von 15 % bei 30 °C auf 24 % bei 70 °C an, da der Anteil der Bettkapazität zur Entfärbung bei Erreichen von $V_{0,71}$ steigt. Auch hier gilt zu berücksichtigen, dass die lineare DBK die Sättigungsbeladung des Festbetts nicht korrekt wiedergeben kann und als Abschätzung dient. Der Durchbruch des Festbetts wird durch die Sättigungskapazität der Aktivkohle DGF bestimmt und sinkt mit der Temperatur, wie in Batch-Messungen unter 4.3.7 beobachtet. Trotzdem erhöht sich mit der Temperatur der Stofftransport, wodurch die DBK horizontal nach unten verschoben wird. Dadurch steigt der Anteil der Bettkapazität zum Erreichen der Entfärbung von $V_{0,71}$ an. Somit wird der steigende Trend der Betaausbeute B mit der Temperatur korrekt wiedergegeben. Diese Annahme gilt solange, bis durch die steigende Temperatur die Bettkapazität so stark abgenommen hat, dass es vor Erreichen des Elutionsvolumens $V_{0,71}$ zum Durchbruch kommt.

Durch die Veränderung der Leerrohrgeschwindigkeit w_{Leer} wird die Verweilzeit der Flüssigkeit am Festbett τ_{Bett} verändert sowie auch der äußere Stoffübergang, siehe die Betrachtung unter Abschnitt 4.3.2. Abbildung 4-22 B zeigt die DBK bei verschiedenen w_{Leer} von 0,8 m h⁻¹ (τ_{Bett} =0,8 min) und 2,4 m h⁻¹ (τ_{Bett} =0,3 min) für die Entfärbung einer EMIMAc-Lösung bei 70 °C. Die hier verwendete EMIMAc-Lösung stammt aus einer anderen Charge thermischer Belastung als die Untersuchungen zur Entfärbung bei verschiedenen Temperaturen aus Abbildung 4-22 A und können daher nicht direkt miteinander verglichen werden. Auch hier erfolgt der Durchbruch bei Erreichen der normierten Extinktion von 0,05 fast instantan, siehe Tabelle 4-9, wobei kleinere w_{Leer} das Durchbruchskriterium leicht später erreichen. Das Anlagenvolumen des Aufbaus wurde zu 1,0 ml bestimmt. Die Höhe der MTZ erstreckt sich erneut annähernd über das gesamte Festbett.

Auch hier kann der kinetische Parameter m_{DBK} einer linearen DBK ermittelt werden und ist beim Vergleich zwischen verschiedenen w_{Leer} durch den Stofftransport bestimmt. Hierbei sorgt eine kleine w_{Leer} für eine größere Verweilzeit am AK-Festbett und umgekehrt verringert ein großes w_{Leer} die Verweilzeit. Kinetische Untersuchungen aus Kapitel 4.3.7 zeigen, dass durch eine größere Verweilzeit die Aufnahme von Chromophoren an der Aktivkohleoberfläche steigt. Somit verringert bzw. steigert die Verweilzeit den absoluten Stoffübergang am AK-Festbett, wodurch die DBK horizontal verschoben wird. Der äußere Stoffübergang wird durch höhere Leerrohrgeschwindigkeiten verbessert, wodurch m_{DBK} abflacht. Jedoch sind die ermittelten m_{DBK} -Werte durch den Einfluss der Verweilzeit τ_{Bett} überlagert, weshalb m_{DBK} mit der Leerrohrgeschwindigkeit steigt. Dies zeigt erneut, dass die Entfärbungskinetik stark stofftransportlimitiert ist.

Unter der Annahme, dass die Leerrohrgeschwindigkeit die Festbettkapazität nicht verändert, sind qualitative Aussagen zum Durchbruchverhalten möglich. Demnach steigt die Betaausnutzung B mit kleinerer Leerrohrgeschwindigkeit deutlich an und erreicht einen Maximalwert von über 30 % bei w_{Leer} =0,8 m h⁻¹. Durch die höhere Verweilzeit steigt die vom Festbett aufgenommene Menge an Chromophoren und die lineare DBK verläuft horizontal verschoben. Bei kleinem w_{Leer} steht somit mehr Bettkapazität zur Entfärbung der EMIMAc-Lösung bis $V_{0,71}$ zur Verfügung. Dies kann

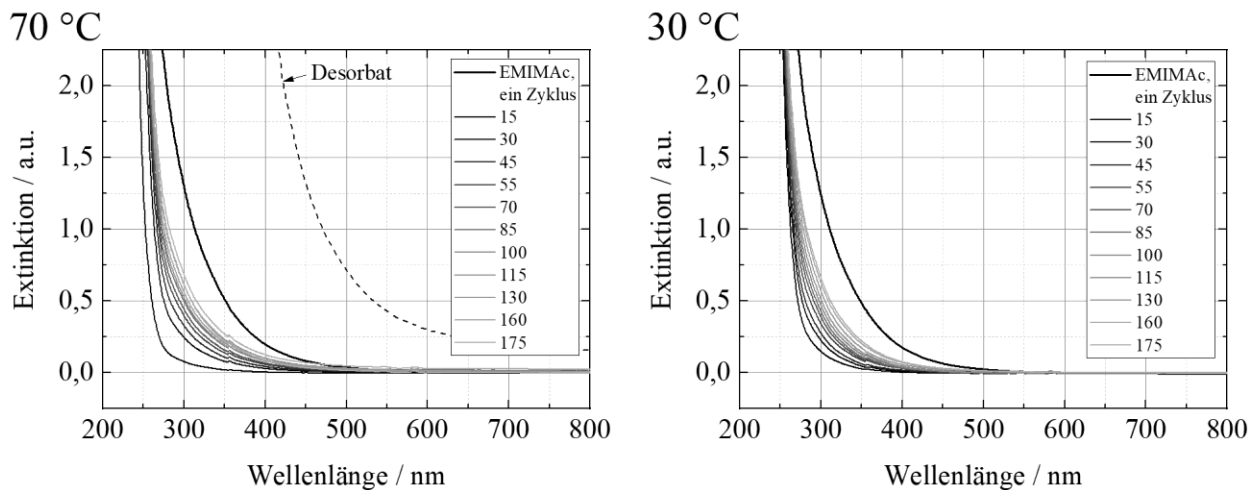


Abbildung 4-23: Inkrementelle UV/vis-Spektrogramme am Säulenausgang des Festbetts zu bestimmten Elutionsvolumina während der Entfärbung einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch einen Zyklus mit $x_w=0,9 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ bei 30 °C und 70 °C. Bei 70 °C ist zudem das Spektrum vom Desorbat des mit Ethanol regenerierten Festbetts dargestellt.

auch direkt anhand des steigenden Elutionsvolumina $V_{0,71}$ mit kleinerem w_{Leer} abgelesen werden. Demnach steigt $V_{0,71}$ auf 68 ml bei $w_{\text{Leer}}=0,8 \text{ m h}^{-1}$ an.

Am Ausgang des Festbetts wurden während der Entfärbung nach verschiedenen Elutionsvolumina Proben entnommen und diese im Anschluss über den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts vermessen. Abbildung 4-23 stellt die inkrementellen Spektrogramme während der Entfärbung bei 70 °C und 30 °C dar. Ähnlich der Entfärbung durch statische Messungen werden die Spektrogramme durch die Entfärbung zu kleineren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung ist während der Entfärbung bei 70 °C deutlich stärker ausgeprägt als bei 30 °C. Wie in statischen Batch-Messungen zeigt sich, dass bei 70 °C der Stofftransport größer ist als bei 30 °C. Bei höheren Temperaturen wird somit der absolute Massenstrom von Chromophoren an die Aktivkohle DGF erhöht und eine bessere Entfärbung erzielt.

Nach der Entfärbung bei 70 °C wurde das Festbett mit Ethanol durchströmt und regeneriert. Das aufgefangene Lösungsmittel wurde im Anschluss durch Rotationsverdampfung abgetrennt und das so gewonnene Desorbat analysiert. Das UV/vis-Spektrum des Desorbats ist in Abbildung 4-23 zur Referenz eingezeichnet. Es wird deutlich, dass durch den hohen Gehalt an Chromophoren im Desorbat die Flanke des Spektrogramms stark in den Bereich des sichtbaren Lichts verschoben ist. Somit wird bestätigt, dass Chromophore eine hohe Extinktion im gesamten Bereich des sichtbaren Lichts besitzen, wodurch EMIMAc verfärbt wird. Dies zeigt zudem, dass die Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an der Aktivkohle DGF selektiv möglich ist.

4.6 Vergleich der statischen und dynamischen Entfärbung von EMIMAc

Die Untersuchungen zur Entfärbung von thermisch belastetem EMIMAc zeigen, dass zwei Mechanismen zur Entfärbung beitragen: die Entfärbung durch (i) thermische Alterung von Chromophoren und die Entfärbung durch (ii) physikalische Adsorption von Chromophoren an der Aktivkohle DGF. Die statische Entfärbung im Rührkesseladsorber ist durch beide Mechanismen überlagert. Die Temperatur beeinflusst dabei entscheidend die Anteile der beiden Entfärbungsmechanismen an der gesamten Entfärbung. Mit steigender Temperatur steigt die Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren an. Gleichzeitig sinkt die Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an der Aktivkohle, weil die Sättigungsbeladung des Adsorbens gegenüber Chromophoren mit der Temperatur sinkt. Weiterhin wird der Stofftransport mit der Temperatur deutlich verbessert, wodurch die physikalische Adsorption ca. um das 20-fache schneller abläuft als die thermische Alterung. Das mechanistische Entfärbungsmodell kann zur Differenzierung der Mechanismen eingesetzt werden. Im untersuchten Temperaturbereich werden die besten Entfärbungsergebnisse bei 90 °C erreicht.

Während der dynamischen Entfärbung im Festbett sind deutlich kürzere Verweilzeiten als im statischen Versuchsaufbau üblich. Für Verweilzeiten von unter einer Minute kann die Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren vernachlässigt werden. Die Entfärbung im Festbett ist hauptsächlich durch die physikalische Adsorption von Chromophoren bestimmt. Dabei ändert sich mit der Temperatur die Steigung der linearen DBK und verschiebt diese zusätzlich horizontal. Mit der Temperatur steigt der Stofftransport deutlich an. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass die Festbettkapazität mit der Temperatur abnimmt.

Die Leerrohrgeschwindigkeit beeinflusst den äußeren Stoffübergang sowie die Verweilzeit der Flüssigkeit am Festbett. Der verbesserte äußere Stoffübergang mit der Leerrohrgeschwindigkeit spielt eine untergeordnete Rolle und ändert die Steigung der DBK nur minimal. Für geringe Leerrohrgeschwindigkeiten wird die Verweilzeit der Flüssigphase am Festbett gesteigert, wodurch mehr Chromophore am Adsorbens adsorbieren können und die DBK horizontal verschoben ist. Die besten Entfärbungsergebnisse werden durch das Festbett bei 70 °C und geringen Leerrohrgeschwindigkeiten wie 0,8 m h⁻¹ erreicht. Ebenso wie im statischen Rührkesseladsorber ist auch die dynamische Entfärbung am Festbett stark stofftransportlimitiert.

5 Zusammenfassung

Die Forschungsarbeit betrachtet die selektive Entfärbung von imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten am Beispiel von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumacetat (EMIMAc) nach thermischer Belastung. Die thermische Stabilität von EMIMAc wurde nach dem T_{onset} Verfahren auf 222 °C bestimmt. Bei Überschreiten der thermischen Stabilität kommt es zur Zersetzung des Kations und daher zur Bildung von Chromophoren. Diese Beobachtung ist ebenso in der Literatur beschrieben. Die Spektralanalyse von thermisch belastetem EMIMAc zeigt, dass Chromophore nach thermischer Belastung ähnlich den bereits vorhanden Chromophoren aus der Synthese von EMIMAc sind. Diese können im UV/vis-Spektrum bei einer Wellenlänge von 475 nm spezifisch nachgewiesen werden. Anhand von Untersuchungen zur thermischen Belastung von EMIMAc bei 120 °C wurde gezeigt, dass es bereits durch Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur zu einer ausgeprägten Bildung von Chromophoren kommt. Die Chromophorenbildung ist hierbei abhängig von der Temperatur sowie der Zeit der thermischen Belastung. Gleichzeitig wurde bei 80 °C die Abnahme der Extinktion beobachtet. Der Anstieg der Extinktion ist jedoch um Faktor 100 ausgeprägter als deren Verringerung.

Die selektive Entfärbung der thermisch belasteten EMIMAc-Lösung wurde anhand eines Adsorbentenscreenings durchgeführt. Dazu wurden verschiedene poröse Materialien aus der Klasse der unpolaren bzw. polaren Adsorbentien auf deren Entfärbungseigenschaften getestet. Hierbei zeigen Aktivkohlen die besten Ergebnisse, wodurch die Extinktion stark abnimmt bei einer maximalen Entfärbungsleistung von 96 % durch pulverförmige Aktivkohle. Durch die Entfärbung sinkt die Extinktion im Spektralbereich des sichtbaren Lichts einer thermisch belasteten EMIMAc-Lösung deutlich ab.

Eine genauere Betrachtung der Entfärbungskinetik mit Aktivkohle DGF dient dazu, Geschwindigkeitsparameter der Entfärbung zu bestimmen und den Einfluss verschiedener Betriebsparameter wie Temperatur und Gehalt an Chromophoren zu untersuchen. Dabei wurden empirische Kinetik-Modelle, pseudo 1. Ordnung, pseudo 2. Ordnung und das Lagergren Modell als klassische Vertreter aus der Flüssigphase untersucht. Daraus abgeleitete kinetische Parameter zeigen, dass die Entfärbungsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt und gleichzeitig die erreichte Entfärbung mit der Temperatur zunimmt. Die bestimmten Geschwindigkeitsparameter der Kinetiken sind durch mehrere Stofftransportphänomene und Entfärbungsphänomene überlagert, weshalb diese separat betrachtet wurden. Der äußere Stoffübergang wurde unter anderem durch die Sherwoodzahl Sh betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die hohe Viskosität einer EMIMAc-Lösung den äußeren Stofftransport behindert.

Als weiterer Einflussfaktor wurde der innere Stofftransport anhand des methodischen Ansatzes des intrapartikulären Diffusionsmodells nach Weber und Morris betrachtet. Für kleine Partikelgrößenfraktionen wird der intrapartikuläre Stofftransport signifikant verbessert, wodurch die Geschwindigkeitskonstante der Entfärbung steigt. Ebenso beeinflusst der unterschiedliche Gehalt an Chromophoren zwischen der flüssigen Bulkphase und dem Adsorbat die Triebkraft der Entfärbung. Es konnte gezeigt werden, dass der intrapartikuläre Stofftransport die Entfärbungskinetik stark beeinflusst und ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt des gesamten Sorptionsprozesses von Chromophoren an der Aktivkohle DGF darstellt.

Es wurde gezeigt, dass die Entfärbung einer thermisch belasteten EMIMAc-Lösung durch zwei Entfärbungsmechanismen bestimmt wird. Die getesteten empirischen Modelle zur Beschreibung der Entfärbungskinetik ermöglichen jedoch nur eine überlagerte Betrachtung aller Entfärbungsmechanismen. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein mechanistisches Entfärbungsmodell vorgestellt, was die differenzierte Betrachtung jedes einzelnen Mechanismus ermöglicht:

- (i) Die Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren. Ab einer Temperatur von 30 °C wurde beobachtet, dass Chromophore thermisch altern und im UV/vis-Spektrum inaktiviert werden und daraus eine Entfärbung der EMIMAc-Lösung resultiert. Mit Erhöhung der Temperatur wird dieser Alterungseffekt ausgeprägter und die Geschwindigkeitskonstante steigt bei 90 °C auf 0,19 h⁻¹ an. Die Aktivierungsenergie der thermischen Alterung wurde zu $(50,1 \pm 2,4)$ kJ mol⁻¹ bei einem Wassergehalt von $x_w=0,5$ g_{Wasser} g_{ges}⁻¹ bestimmt.
- (ii) Die Entfärbung durch physikalische Adsorption von Chromophoren an der Aktivkohle DGF. Hierbei sinkt der Gehalt an Chromophoren auf der Aktivkohle mit steigender Temperatur. Entgegengesetzt dazu steigt die Geschwindigkeitskonstante der physikalischen Adsorption mit der Temperatur durch den verbesserten Stofftransport bei 90 °C auf 4,24 h⁻¹ an. Die Aktivierungsenergie des intrapartikulären Stofftransports konnte auf $(17,1 \pm 2,4)$ kJ mol⁻¹ bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die intrapartikuläre Diffusion geschwindigkeitslimitierend ist.

Die Geschwindigkeit der Entfärbung durch physikalische Adsorption ist ca. um Faktor 60 (bei 30 °C) größer als die Entfärbung durch thermische Alterung. Die experimentell beobachtete Entfärbungskinetik kann durch das mechanistische Entfärbungsmodell gut beschrieben werden.

Weiterhin wurde der Wiedereinsatz der Aktivkohle durch Desorption nach der Entfärbung untersucht. Dabei wird die Desorption der Chromophore von der Aktivkohle durch steigende Temperaturen begünstigt. Ein hoher Log(*K*_{ow})-Wert des Lösungsmittels verbessert die Desorptionseigenschaften signifikant. Ethanol wurde als bestes Desorptionsmittel der getesteten Lösungsmittel bestimmt.

Die gefundenen Erkenntnisse aus statischen Batch-Messungen wurden in dynamischen Festbettversuchen zur Entfärbung untersucht. Äquivalent zu Batch-Messungen wird durch eine steigende Temperatur der Stoffübergang am Festbett verbessert und die EMIMAc-Lösung stärker entfärbt. Zusätzlich ist eine kleine Leerrohrgeschwindigkeit (*w*_{leer}=0,8 m h⁻¹) vorteilhaft für die Entfärbung, weil die Verweilzeit der Flüssigphase am Festbett erhöht wird. Hierdurch steigt der Stoffübergang am Festbett an, was in einer besseren Entfärbung resultiert.

6 Ausblick

Der Zersetzungsmechanismus von EMIMAc ist in der Literatur generell für imidazolbasierte ionische Flüssigkeiten definiert. Es konnte gezeigt werden, dass Chromophore aus thermischer Belastung ähnlich bzw. gleich den bereits vorhandenen Chromophoren aus der Synthese sind. Trotzdem sollte getestet werden, ob die Entfärbung durch thermische Alterung von Chromophoren ebenso zur Entfärbung von ionischen Flüssigkeiten nach der Synthese geeignet ist. Weiterhin wurde beobachtet, dass der Wassergehalt die Stabilität der Chromophore beeinflusst und dies sollte daher näher untersucht werden. Das mechanistische Entfärbungsmodell beschreibt die experimentellen Entfärbungskinetiken bereits gut. Jedoch kann die Unsicherheit des Modells durch weitere Versuchsdaten verringert werden. Vor allem der Anfangsbereich der Entfärbungskinetik bei Versuchszeiten $t < 5$ h kann dadurch verbessert werden. Weiterhin kann die Beschreibung der thermischen Alterung bei moderaten Temperaturen wie 30 °C davon profitieren.

Der Wiedereinsatz der Aktivkohle zur Entfärbung zeigt, dass die Regeneration bisher nicht vollständig ist und daher die Ausgangskapazität des Adsorbens nicht erreicht wird. Somit sollten die Betriebsparameter der Desorption weiter optimiert werden und auch ein besseres Desorptionsmittel mit einem höheren $\text{Log}(K_{\text{ow}})$ -Wert wie Aceton mit -0,16 kann vorteilhaft sein. Zusätzlich sollte der Einsatz des Adsorbens über mehrere Zyklen untersucht werden, um Veränderungen durch den mehrmaligen Einsatz auszuschließen. Bisher ist der chemische Aufbau von Chromophoren nicht analysierbar, da diese nur in sehr geringen Konzentrationen im ppb-Bereich vorzufinden sind. Durch Ad- und anschließende Desorption können Chromophore aufkonzentriert und anschließend untersucht werden.

Die Untersuchung des dynamischen Entfärbungsverhaltens am Festbett sollte für den Sättigungsbereich des Festbetts ergänzt werden. Vor dem Hintergrund nur geringer Flüssigkeitsvolumina an ionischer Flüssigkeit können kleinere Partikelgrößenfraktionen der Aktivkohle vorteilhaft sein. Dadurch wird der intrapartikuläre Stofftransport verbessert und das Gleichgewicht bzw. die Sättigung des Festbetts wird schneller erreicht. Zusätzlich sollte der Anlagenaufbau für kleinere Leerrohrgeschwindigkeiten optimiert werden, um die Stofftransportlimitierung zu verringern. Ebenso sind höhere Temperaturen, durch geringere Bettkapazitäten vorteilhaft zu untersuchen. Weiterhin kann die Entfärbung und der Einfluss von Betriebsparametern bei kleineren EMIMAc-Gehalten als $0,1 \text{ g}_{\text{EMIMAc}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ untersucht werden. Mit diesen Maßnahmen kann auch die Länge des Festbetts auf das Durchbruchverhalten untersucht werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid und T. Welton: *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Earle, M. J., Esperança, J. M.S.S., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P.N., Magee, J. W., Seddon, K. R., Widegren, J. A.: The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, vol. 439, no. 7078, pp. 831–834, doi: 10.1038/nature04451, 2006.
- [3] Freemantle, M.: Designer Solvents, *Chem. Eng. News*, vol. 76, no. 13, pp. 32–37, doi: 10.1021/cen-v076n013.p032, 1998.
- [4] Earle, M. J., Seddon, K. R.: Ionic Liquids: Green Solvents for the Future, in *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*, M. A. Abraham and L. Moens, Eds., vol. 819, pp. 10–25, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [5] Wasserscheid, P., Keim, W.: Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse, *Angew. Chem.*, vol. 112, no. 21, pp. 3926–3945, doi: 10.1002/1521-3757(20001103)112:21<3926::aid-ange3926>3.0.co;2-u, 2000.
- [6] Kuschnerow, J. C., Titze-Frech, K., Schulz, P. S., Wasserscheid, P., Scholl, S.: Continuous Transesterification with Acidic Ionic Liquids as Homogeneous Catalysts, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 44, no. 7, 1643–1650, doi: 10.1002/ceat.201300369, 2013.
- [7] Welton, T.: Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, 21–24, pp. 2459–2477, doi: 10.1016/j.ccr.2004.04.015, 2004.
- [8] H. Ohno, ed. *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley, Hoboken, N.J, 2011.
- [9] Hermanutz, F., Gähr, F., Uerdingen, E., Meister, F., Kosan, B.: New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids, *Macromol. Symp.*, vol. 262, no. 1, pp. 23–27, doi: 10.1002/masy.200850203, 2008.
- [10] Ingildeev, D., Effenberger, F., Bredereck, K., Hermanutz, F.: Comparison of direct solvents for regenerated cellulosic fibers via the lyocell process and by means of ionic liquids, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 6, pp. 4141–4150, doi: 10.1002/app.38470, 2013.
- [11] Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y., Wu, G.: Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application, *Green Chem.*, vol. 8, no. 4, p. 325, doi: 10.1039/b601395c, 2006.

- [12] Minnick, D. L., Flores, R. A., DeStefano, M. R., Scurto, A. M.: Cellulose Solubility in Ionic Liquid Mixtures: Temperature, Cosolvent, and Antisolvent Effects, *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 32, pp. 7906–7919, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b04309, 2016.
- [13] S. Dorn: *Ionische Flüssigkeiten: Neue Lösemittel und Reaktionsmedien in der Cellulosechemie*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
- [14] Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J., Welton, T.: Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 47, pp. 20480–20495, doi: 10.1039/c3cp53648c, 2013.
- [15] Keil, P., Kick, M., König, A.: Long-Term Stability, Regeneration and Recycling of Imidazolium-based Ionic Liquids, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 84, no. 6, pp. 859–866, doi: 10.1002/cite.201100237, 2012.
- [16] Maton, C., Vos, N. de, Stevens, C. V.: Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5963–5977, doi: 10.1039/c3cs60071h, 2013.
- [17] Watts, M., Kosan, B., Hammerschmidt, J., Dorn, S., Meister, F., Scholl, S.: Adsorptive Purification of Ionic Liquids and their Reuse in Cellulose Processing, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 89, no. 12, pp. 1661–1668, doi: 10.1002/cite.201700026, 2017.
- [18] Liebert, T., Heinze, T.: Interaction of Ionic Liquids with Polysaccharides 5. Solvent and Reaction Media For the Modification of Cellulose, *Bioresources*, vol. 3, no. 2, pp. 576–601, 2008.
- [19] Ebner, G., Schiehser, S., Potthast, A., Rosenau, T.: Side reaction of cellulose with common 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, vol. 49, no. 51, pp. 7322–7324, doi: 10.1016/j.tetlet.2008.10.052, 2008.
- [20] Burrell, A. K., Sesto, R. E., Baker, S. N., McCleskey, T. M., Baker, G. A.: The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids, *Green Chem.*, vol. 9, no. 5, p. 449, doi: 10.1039/b615950h, 2007.
- [21] Katoh, R.: Absorption Spectra of Imidazolium Ionic Liquids, *Chem. Lett.*, vol. 36, no. 10, pp. 1256–1257, doi: 10.1246/cl.2007.1256, 2007.
- [22] Billard, I., Moutiers, G., Labet, A., El Azzi, A., Gaillard, C., Mariet, C., Lützenkirchen, K.: Stability of divalent europium in an ionic liquid, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 5, pp. 1726–1733, doi: 10.1021/ic0260318, 2003.
- [23] Nockemann, P., Binnemans, K., Driesen, K.: Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 415, 1-3, pp. 131–136, doi: 10.1016/j.cplett.2005.08.128, 2005.
- [24] Earle, M. J., Gordon, C. M., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., Welton, T.: Decolorization of Ionic Liquids for Spectroscopy, *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 2, pp. 758–764, doi: 10.1021/ac061481t, 2007.
- [25] Clare, B. R., Bayley, P. M., Best, A. S., Forsyth, M., MacFarlane, D. R.: Purification or contamination? The effect of sorbents on ionic liquids, *Chem. Commun.*, no. 23, pp. 2689–2691, doi: 10.1039/B802488J, 2008.

- [26] Tang, F., Wu, K., Ding, L., Yuan, J., Liu, Q., Nie, L., Yao, S.: Purification of undiluted ionic liquids from trace-colored impurities for spectroscopy by octadecylsilyl solid-phase extraction, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 60, no. 3, pp. 245–250, doi: 10.1016/j.seppur.2007.08.018, 2008.
- [27] Welton, T.: Ionic liquids: a brief history, *Biophys Rev*, vol. 10, no. 3, pp. 691–706, doi: 10.1007/s12551-018-0419-2, 2018.
- [28] Eftekhari, A., Saito, T.: Synthesis and properties of polymerized ionic liquids, *Eur. Polym. J.*, vol. 90, pp. 245–272, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.033, 2017.
- [29] Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 13, p. 965, doi: 10.1039/C39920000965, 1992.
- [30] Seddon, K. R.: Ionic Liquids for Clean Technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 68, no. 4, pp. 351–356, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4, 1997.
- [31] Seddon, K. R., Stark, A., Torres, M.-J.: Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 12, pp. 2275–2287, doi: 10.1351/pac200072122275, 2000.
- [32] Driesen, K., Nockemann, P., Binnemans, K.: Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 395, 4-6, pp. 306–310, doi: 10.1016/j.cplett.2004.08.001, 2004.
- [33] Arenz, S., Babai, A., Binnemans, K., Driesen, K., Giernoth, R., Mudring, A.-V., Nockemann, P.: Intense near-infrared luminescence of anhydrous lanthanide(III) iodides in an imidazolium ionic liquid, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, 1-3, pp. 75–79, doi: 10.1016/j.cplett.2004.12.008, 2005.
- [34] Meine, N., Benedito, F., Rinaldi, R.: Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration, *Green Chem.*, vol. 12, no. 10, p. 1711, doi: 10.1039/c0gc00091d, 2010.
- [35] Hao, Y., Peng, J., Hu, S., Li, J., Zhai, M.: Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA–MS analysis and DFT calculations, *Thermochim. Acta*, vol. 501, 1-2, pp. 78–83, doi: 10.1016/j.tca.2010.01.013, 2010.
- [36] Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Son, S., Vagt, U., Welton, T.: Ionic liquids, *Green Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 231–243, doi: 10.1039/C4GC01955E, 2015.
- [37] Clough, M. T., Griffith, J. A., Kuzmina, O., Welton, T.: Enhancing the stability of ionic liquid media for cellulose processing, *Green Chem.*, vol. 18, no. 13, pp. 3758–3766, doi: 10.1039/C6GC00027D, 2016.
- [38] Cao, Y., Mu, T.: Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 20, pp. 8651–8664, doi: 10.1021/ie5009597, 2014.
- [39] Berthon, L., Nikitenko, S. I., Bisel, I., Berthon, C., Faucon, M., Saucerotte, B., Zorz, N., Moisy, P.: Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids

- BuMeImPF₆ and BuMeIm(CF₃SO₂)₂N, *Dalton Trans.*, no. 21, pp. 2526–2534, doi: 10.1039/B601111J, 2006.
- [40] Holbrey, J. D., Seddon, K. R.: The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 13, pp. 2133–2140, doi: 10.1039/A902818H, 1999.
- [41] McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K., Goldman, J. L.: Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 5, p. 1687, doi: 10.1149/1.1391827, 1999.
- [42] Noda, A., Watanabe, M.: Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 8-9, pp. 1265–1270, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00330-8, 2000.
- [43] Stark, A., Behrend, P., Braun, O., Müller, A., Ranke, J., Ondruschka, B., Jastorff, B.: Purity specification methods for ionic liquids, *Green Chem.*, vol. 10, no. 11, p. 1152, doi: 10.1039/B808532C, 2008.
- [44] N. Wellner: *Entwässerung Ionischer Flüssigkeiten mittels Fallfilmverdampfung*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2015.
- [45] Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M.: Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 1168–1178, doi: 10.1021/ic951325x, 1996.
- [46] Bradtmöller, C., Janzen, A., Crine, M., Toye, D., Kenig, E., Scholl, S.: Influence of Viscosity on Liquid Flow Inside Structured Packings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 10, pp. 2803–2815, doi: 10.1021/ie502015y, 2015.
- [47] Holbrey, J. D., Seddon, K. R., Wareing, R.: A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 33–36, doi: 10.1039/b009459p, 2001.
- [48] B. Ellis: Ionic Liquids (WO1995GB02781), 1996.
- [49] Hao, F., Haddad, P. R., Ruther, T.: IC Determination of Halide Impurities in Ionic Liquids, *Chroma*, vol. 67, 5-6, pp. 495–498, doi: 10.1365/s10337-008-0527-4, 2008.
- [50] Chauvin, Y., Musmann, L., Olivier, H.: A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 34, no. 2324, pp. 2698–2700, doi: 10.1002/anie.199526981, 1996.
- [51] J. H. Lambert: *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Augsburg, 1760.
- [52] Beer, A.: Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, in *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 86, pp. 87–88, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1852.
- [53] W. Gottwald: *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, Wiley - VCH, Weinheim, 1998.

- [54] Paul, A., Mandal, P. K., Samanta, A.: On the Optical Properties of the Imidazolium Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 18, pp. 9148–9153, doi: 10.1021/jp0503967, 2005.
- [55] Paul, A., Mandal, P. K., Samanta, A.: How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF₆], *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, 4-6, pp. 375–379, doi: 10.1016/j.cplett.2004.12.060, 2005.
- [56] Anthony, J. L., Maginn, E. J., Brennecke, J. F.: Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 44, pp. 10942–10949, doi: 10.1021/jp0112368, 2001.
- [57] Elaiwi, A., Hitchcock, P. B., Seddon, K. R., Srinivasan, N., Tan, Y.-M., Welton, T., Zora, J. A.: Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 21, p. 3467, doi: 10.1039/DT9950003467, 1995.
- [58] Avent, A. G., Chaloner, P. A., Day, M. P., Seddon, K. R., Welton, T.: Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 23, p. 3405, doi: 10.1039/DT9940003405, 1994.
- [59] Seddon, K. R., Stark, A.: Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids, *Green Chem*, vol. 4, no. 2, pp. 119–123, doi: 10.1039/B111160B, 2002.
- [60] Ren, S., Hou, Y., Wu, W., Liu, W.: Purification of Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 5074–5077, doi: 10.1021/je100641a, 2010.
- [61] D. S. Choi, D. W. Choi, E. J. Park, S. K. Chang, I. S. Byun, und W. J. Kim: A purification method of Ionic Liquids to obtain their high purity (WO 2004/080974 A1), 2004.
- [62] Brennecke, J. F., Blanchard, L. A., Anthony, J. L., Gu, Z., Zarraga, I., Leighton, D. T.: Separation of Species from Ionic Liquids, in *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*, M. A. Abraham and L. Moens, Eds., vol. 819, pp. 82–96, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [63] Wellner, N., Siebeneck, K., Scholl, S.: Continuous dehydration of Ionic Liquids in a falling film evaporator, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 150, pp. 44–51, doi: 10.1016/j.seppur.2015.06.014, 2015.
- [64] König, A., Weckesser, D., Jensen, D.: Ionische Flüssigkeiten: Analyse mittels Ionenchromatographie, *GIT*, vol. 51, no. 1, pp. 19–22, 2007.
- [65] Villagrán, C., Deetlefs, M., Pitner, W. R., Hardacre, C.: Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography, *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 7, pp. 2118–2123, doi: 10.1021/ac035157z, 2004.
- [66] König, A., Stepanski, M., Kuszlik, A., Keil, P., Weller, C.: Ultra-purification of ionic liquids by melt crystallization, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. 7, pp. 775–780, doi: 10.1016/j.cherd.2008.04.002, 2008.

- [67] Moura Ramos, J. J., Afonso, C. A., Branco, L. C.: Glass transition relaxation and fragility in two room temperature ionic liquids, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 71, no. 2, pp. 659–666, doi: 10.1023/A:1022884716750, 2003.
- [68] Avram, A. M., Ahmadiannamini, P., Qian, X., Wickramasinghe, S. R.: Nanofiltration membranes for ionic liquid recovery, *Separation Science and Technology*, vol. 52, no. 13, pp. 2098–2107, doi: 10.1080/01496395.2017.1316289, 2017.
- [69] Knauf, R., Meyer-Blumenroth, U., Semel, J.: Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie, *Chemie Ing. Techn.*, vol. 70, no. 10, pp. 1265–1270, doi: 10.1002/cite.330701005, 1998.
- [70] Schäfer, T., Rodrigues, C. M., Afonso, C. A., Crespo, J. G.: Selective recovery of solutes from ionic liquids by pervaporation—a novel approach for purification and green processing, *Chem. Commun.*, no. 17, pp. 1622–1623, doi: 10.1039/B104191F, 2001.
- [71] Kröckel, J., Kragl, U.: Nanofiltration for the Separation of Nonvolatile Products from Solutions Containing Ionic Liquids, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 11, pp. 1166–1168, doi: 10.1002/ceat.200301830, 2003.
- [72] Skrzypczak, A., Neta, P.: Rate constants for reaction of 1,2-dimethylimidazole with benzyl bromide in ionic liquids and organic solvents, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, no. 4, pp. 253–258, doi: 10.1002/kin.10162, 2004.
- [73] Farmer, V., Welton, T.: The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts, *Green Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 97–102, doi: 10.1039/B109851A, 2002.
- [74] Endres, F., El Abedin, S. Z., Borissenko, N.: Probing Lithium and Alumina Impurities in Air- and Water Stable Ionic Liquids by Cyclic Voltammetry and In Situ Scanning Tunneling Microscopy, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 220, no. 10, pp. 1377–1394, doi: 10.1524/zpch.2006.220.10.1377, 2006.
- [75] Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J.: On the Kinetics of Ionic Liquid Adsorption onto Activated Carbons from Aqueous Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 8, pp. 2969–2976, doi: 10.1021/ie3028729, 2013.
- [76] Fiber Economics Bureau.: Worldwide Manufactured Fiber Production Synthetic vs. Cellulosic,, 6/20/2018, <http://www.fibersource.com/fiberfacts/>.
- [77] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D.: Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal., A*, vol. 373, 1-2, pp. 1–56, doi: 10.1016/j.apcata.2009.10.008, 2010.
- [78] Zhabankov, R. G.: Hydrogen bonds and structure of carbohydrates, *Journal of Molecular Structure*, vol. 270, pp. 523–539, doi: 10.1016/0022-2860(92)85052-I, 1992.
- [79] Mäki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., Mikkola, J.P.: Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review, *Industrial Crops and Products*, vol. 32, no. 3, pp. 175–201, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.04.005, 2010.

- [80] Dorn, S., Wendler, F., Meister, F., Heinze, T.: Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides - 7: Thermal Stability of Cellulose in Ionic Liquids and N - Methylmorpholine- N -oxide, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 11, pp. 907–913, doi: 10.1002/mame.200800153, 2008.
- [81] Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P.: The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process), *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 9, pp. 1763–1837, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00023-5, 2001.
- [82] Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., Rogers, R. D.: Dissolution of Cellose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 18, pp. 4974–4975, doi: 10.1021/ja025790m, 2002.
- [83] Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., Maxim, M. L., Rodríguez, H., Rogers, R. D.: Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, *Green Chem.*, vol. 11, no. 5, p. 646, doi: 10.1039/b822702k, 2009.
- [84] Kosan, B., Michels, C., Meister, F.: Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids, *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 59–66, doi: 10.1007/s10570-007-9160-x, 2008.
- [85] Kosan, B., Dorn, S., Meister, F., Heinze, T.: Preparation and Subsequent Shaping of Cellulose Acetates Using Ionic Liquids, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, no. 7, pp. 676–681, doi: 10.1002/mame.201000022, 2010.
- [86] Michels, C., Kosan, B.: Contribution to dissolution state of cellulose in aqueous amine oxide characterized by optical and rheological methods, *Lenzinger Berichte*, vol. 82, pp. 128–135, 2003.
- [87] Köhler, S., Heinze, T.: Efficient synthesis of cellulose furoates in 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Cellulose*, vol. 14, no. 5, pp. 489–495, doi: 10.1007/s10570-007-9138-8, 2007.
- [88] Lemus, J., Palomar, J., Heras, F., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J.: Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 97, pp. 11–19, doi: 10.1016/j.seppur.2012.02.027, 2012.
- [89] A. Mersmann, M. Kind, und J. Stichlmair: *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005.
- [90] K. Sattler: *Thermische Trennverfahren*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2001.
- [91] D. M. Ruthven: *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York, 1984.
- [92] Gupta, V. K., Carrott, P. J.M., Ribeiro Carrott, M. M.L., Suhas:: Low-Cost Adsorbents, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 10, pp. 783–842, doi: 10.1080/10643380801977610, 2009.
- [93] G. M. Roy: *Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries*, Technomic Publ, Lancaster, Pa., 1995.

- [94] Moreno-Castilla, C.: Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, vol. 42, no. 1, pp. 83–94, doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.022, 2004.
- [95] Corda, N. C., Kini, M. S., Raghuvir, P. B., Mathew, T. M.: A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon, *MATEC Web Conf.*, vol. 144, p. 2022, doi: 10.1051/mateconf/201814402022, 2018.
- [96] Gilliland, E. R., Baddour, R. F., Perkinson, G. P., Sladek, K. J.: Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 13, no. 2, pp. 95–100, doi: 10.1021/i160050a001, 1974.
- [97] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., Zhang, Q.-x.: Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, doi: 10.1631/jzus.A0820524, 2009.
- [98] Lagergren, S.: Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [99] Yuh-Shan, H.: Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, vol. 59, no. 1, pp. 171–177, doi: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf, 2004.
- [100] Ho, Y. S., McKay, G.: Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem Eng J*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, doi: 10.1016/S0923-0467(98)00076-1, 1998.
- [101] Ho, Y.S., McKay, G.: Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5, 1999.
- [102] Weber, W. J., Morris, J. C.: Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–60, 1963.
- [103] McKay, G.: The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica, *Water Research*, vol. 14, no. 1, pp. 15–20, doi: 10.1016/0043-1354(80)90037-8, 1980.
- [104] Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S.: Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem Eng J*, vol. 153, 1-3, pp. 1–8, doi: 10.1016/j.cej.2009.04.042, 2009.
- [105] Wilczak, A., Keinath, T. M.: Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead (II) on activated carbon, *water environ res*, vol. 65, no. 3, pp. 238–244, doi: 10.2175/WER.65.3.7, 1993.
- [106] Glueckauf, E., Coates, J. I.: 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.*, p. 1315, doi: 10.1039/JR9470001315, 1947.
- [107] Hartzog, D. G., Sircar, S.: Sensitivity of PSA process performance to input variables, *Adsorption*, vol. 1, no. 2, pp. 133–151, doi: 10.1007/BF00705001, 1995.
- [108] Gemmingen, U.: Pressure Swing Adsorption Processes-Design and Simulation, in *Fundamentals of Adsorption, Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption*, vol. 80, pp. 703–712, Elsevier, 1993.

- [109] Chihara, K., Suzuki, M.: Simulation of nonisothermal pressure swing adsorption, *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ*, vol. 16, no. 1, pp. 53–61, doi: 10.1252/jcej.16.53, 1983.
- [110] Dong, Q., Muzny, C. D., Kazakov, A., Diky, V., Magee, J. W., Widegren, J. A., Chirico, R. D., Marsh, K. N., Frenkel, M.: ILThermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 4, pp. 1151–1159, doi: 10.1021/je700171f, 2007.
- [111] *ACD/ChemSketch*, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Ontario, Canada, 2017.
- [112] Deutsches Institut für Normung e. V.: Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) - Grundlagen,, Juli 2005, vol. 71.040.40, DIN 51006, <https://www.beuth.de/de/norm/din-51006/81450738>.
- [113] Wendler, F., Todi, L.-N., Meister, F.: Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose, *Thermochim. Acta*, vol. 528, pp. 76–84, doi: 10.1016/j.tca.2011.11.015, 2012.
- [114] Deutsches Institut für Normung e.V.: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion,, Juni 1993, DIN 66 133, <http://www.beuth.de/de/norm/din-66133/2093243>.
- [115] Farooq, A., Reinert, L., Levêque, J.-M., Papaiconomou, N., Irfan, N., Duclaux, L.: Adsorption of ionic liquids onto activated carbons, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 55–63, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.03.008, 2012.
- [116] Wang, F., Zhang, Z., Yang, J., Wang, L., Lin, Y., Wei, Y.: Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel, *Fuel*, vol. 107, pp. 394–399, doi: 10.1016/j.fuel.2012.11.033, 2013.
- [117] Neves, C. M., Lemus, J., Freire, M. G., Palomar, J., Coutinho, J. A.: Enhancing the adsorption of ionic liquids onto activated carbon by the addition of inorganic salts, *Chem Eng J*, vol. 252, pp. 305–310, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.009, 2014.
- [118] Brauer, H.: Impuls-, Stoff- und Wärmetransport durch die Grenzfläche kugelförmiger Partikeln, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 45, no. 18, pp. 1099–1103, doi: 10.1002/cite.330451803, 1973.
- [119] Hartig, D., Hacke, S., Ott, L., Gabrielczyk, J., Müller, C., Jördening, H.-J., Scholl, S.: Diffusion Studies of Glucose and Sucrose in Chitosan Membranes and Beads for Enzymatic Production Processes, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 1433–1440, doi: 10.1002/ceat.201800075, 2018.
- [120] Glueckauf, E.: Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 0, pp. 1540–1551, doi: 10.1039/TF9555101540, 1955.
- [121] Bitsanis, I., Somers, S. A., Davis, H. T., Tirrell, M.: Microscopic dynamics of flow in molecularly narrow pores, *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 5, pp. 3427–3431, doi: 10.1063/1.458823, 1990.

- [122] Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., Zhou, Z.: Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, vol. 41, no. 7, pp. 1534–1542, doi: 10.1016/j.watres.2006.12.033, 2007.
- [123] Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J.: Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 7, pp. 967–974, doi: 10.1016/j.cherd.2011.10.012, 2012.
- [124] Lemus, J., Moya, C., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J., Palomar, J.: Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 5347–5351, doi: 10.1016/j.jece.2017.10.014, 2017.
- [125] Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J.: Modeling and Elimination of Atenolol on Granular Activated Carbon in Fixed Bed Column, *Int. J. Environ. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 961–968, doi: 10.22059/ijer.2012.567, 2012.

7.1 Studentische Arbeiten

Während der Bearbeitung des Forschungsthemas wurden auch studentische Arbeiten am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik im Kontext dieser Arbeit betreut. Den nachfolgenden Bearbeitern möchte ich an dieser Stelle gesondert danken.

Csuti, Joscha: *Experimentelle Untersuchungen zur modularen Lackherstellung und Identifikation von Prozessgrößen für ein kontinuierliches Regelkonzept*, 4/23/2018.

Karow, Adrian: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Durchflusssäule zur dynamischen Reinigung von Ionischen Flüssigkeiten*, 10/4/2016.

Koscielny, Johanna: *Charakterisierung der Entfärbung von EMIMAc an selbst gepackten Aktivkohlesäulen*, 1/20/2017.

Pede, Max: *UV/VIS spektroskopische Untersuchungen zur Entfärbung Ionischer Flüssigkeiten mittels Adsorption*, 7/10/2014.

Phillipp, Dirk: *Recycling ionischer Flüssigkeiten zur Auflösung und Verformung von Cellulose*, 11/4/2013.

Stahnke, Heiner: *Untersuchung der Einflussfaktoren auf die adsorptive Entfärbung Ionischer Flüssigkeiten aus der Cellulosefaserherstellung*, 3/2/2015.

Süß, Jan: *Kinetische Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung der Ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetat*, 5/12/2016.

Utecht, Andreas: *Methodenentwicklung zur quantitativen NMMO Analyse in wässrigen ionischen Flüssigkeiten*, 6/11/2015.

Walenta, Isabel: *Gaschromatographie-Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung von Hochsiedern aus Ionischen Flüssigkeiten*, 6/26/2014.

Wilken, Christian: *Rückgewinnung von Polyphenolen aus Abwasser der Olivenöl-Industrie*, 5/21/2014.

8 Anhang

8.1 Herleitung des Geschwindigkeitszeitgesetzes einer chemischen Reaktion 1. Ordnung mit Gleichgewichtseinstellung

Experimentelle Daten sowie die Literatur haben gezeigt, dass Chromophore durch begrenzte thermische Stabilität der IL entstehen können. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass es durch thermische Alterung zu einer Entfärbung der IL kommt welche daher rührt, dass Chromophore im UV/vis Bereich inaktiviert werden. Somit kann die Reaktion von Chromophoren der Konzentration $[A]$ zu einem im UV/vis Bereich inaktiven Produkt $[B]$ als Reaktion 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 beschrieben werden. Äquivalent wird die Rückreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} definiert.



Die differentielle Änderung der Konzentration $[A]$ bzw. $[B]$ lässt sich daraus wie folgt definieren.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = \frac{d[B]}{dt} \quad (8-2)$$

Demnach ist die Konzentration von $[A]$ immer an $[B]$ gekoppelt und die Stoffbilanz kann aufgestellt werden.

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty \quad (8-3)$$

Hierbei startet die Reaktion zur Zeit $t=0$ s mit der Anfangskonzentration $[A]_0$ und $[B]_0$, wobei sich nach einer unendlichen Zeitspanne ein Gleichgewicht $[A]_\infty$ $[B]_\infty$ einstellt und die Konzentration nicht auf null abfällt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Verlauf der experimentellen Daten (z. B. Abbildung 4-12) sehr gut. Gl. (8-3) wird nach $[B]$ umgeformt.

$$[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A] \quad (8-4)$$

Anschließend wird Gl. (8-4) in Gl. (8-2) eingesetzt.

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0 - [A]) \quad (8-5)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0) \quad (8-6)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) \right) \quad (8-7)$$

Nach Umformen zu Gl. (8-7) wird ein Teil des Klammerausdrucks durch Funktion g substituiert.

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A] - g) \quad (8-8)$$

Unter Verwendung einer Laufvariablen $x=[A]-g$ folgt $\left(\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}\right)$ und Gl. (8-8) vereinfacht sich zu:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})x \quad (8-9)$$

Die Integration von $t=0$ bis $t=t$ ergibt.

$$\ln(x) = -(k_1 + k_{-1})t + c \quad (8-10)$$

Weiter erfolgt die Umformung durch Substitution, wodurch $c'=e^c$ wird.

$$x = c' \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (8-11)$$

Durch einsetzen der ursprünglichen Definition der Laufvariablen x wird folgende Gleichung erhalten.

$$[A] = c' \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} + g \quad (8-12)$$

Über die Anfangsbedingungen $t=0$ und $[A]=[A]_0$ kann c' bestimmt werden.

$$c' = [A]_0 - g \quad (8-13)$$

Schließlich folgt durch einsetzen von Gl. (8-13) in Gl. (8-12):

$$[A] = ([A]_0 - g) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} + g \quad (8-14)$$

Für den Grenzfall, dass $t \rightarrow \infty$ strebt wird das thermodynamische Gleichgewicht $[A]_\infty=g$ erhalten und kann ebenso in Gl. (8-14) eingesetzt werden.

$$[A] = [A]_\infty + ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (8-15)$$

Gl. (4-2) beschreibt nun das Konzentrationszeitgesetz in Abhängigkeit der Konzentration an Chromophoren in der IL-Lösung durch eine reversible Bildung und Alterung von Chromophoren als Reaktion 1. Ordnung.

8.2 Prüfung der Reaktionsordnung der thermischen Alterung von Chromophoren

Experimentelle Daten der Extinktion einer EMIMAc-Lösung wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Die beobachtete thermische Alterungsreaktion der Chromophore wurde auf typische Reaktionsordnungen getestet (1./2./ n .-Ordnung). Die Prüfung der Reaktionsordnung erfolgt über die jeweilige linearisierte Darstellung der Reaktionsordnung. Lediglich die Reaktionsordnung Nullter-Ordnung wurde ausgeschlossen, da der Extinktions-Zeitverlauf nicht linear verläuft. Aus der Anfangssteigung der Extinktionsänderung bei verschiedenen IL-Gehalten wurde die Reaktion n . Ordnung in Abbildung 8-1 über den Mittelwert zu $n=1,2$ bestimmt. Abbildung 8-2 zeigt die linearisierte Darstellung der experimentellen Daten. Es fällt auf, dass die getesteten Reaktionsmodelle, vor allem bei niedrigen Temperaturen, die Datenpunkte schlecht beschreiben können. Bei höheren Temperaturen kann die Entfärbung durch thermische Alterung der Chromophore durch eine Reaktionsordnung $n=1,2$ am besten beschrieben werden.

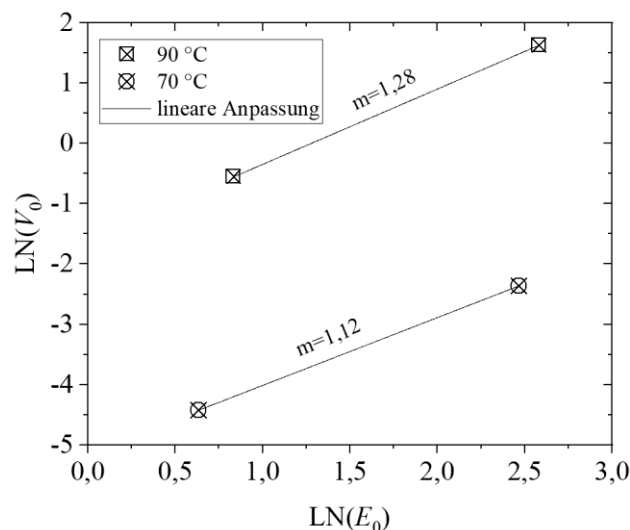


Abbildung 8-1: Darstellung zur Bestimmung der n .-Reaktionsordnung aus der Anfangssteigung der Entfärbungskinetik V_0 und der Extinktion zu Beginn der Entfärbung E_0 .

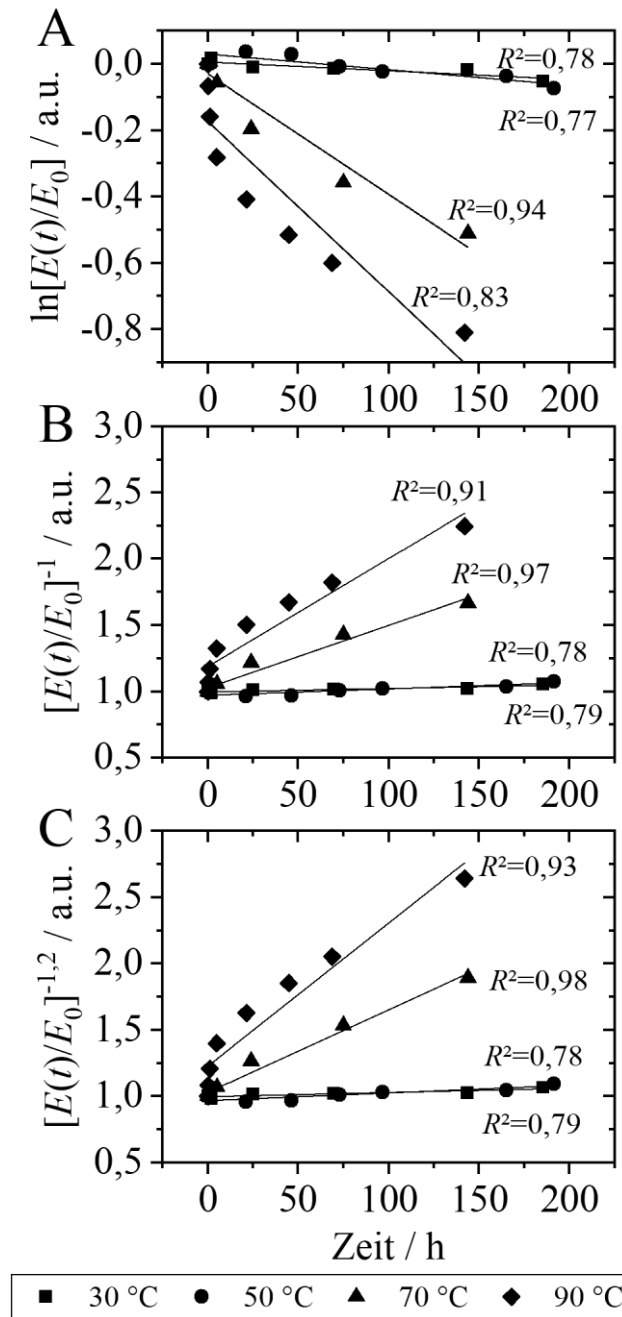


Abbildung 8-2: Linearisierte Darstellung der normierten Extinktion einer EMIMAc-Lösung thermisch belastet durch sieben Zyklen bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Wassergehalt $x_w=0,5 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen für (A) eine Reaktion 1. Ordnung, (B) eine Reaktion 2. Ordnung und (C) eine Reaktion n . Ordnung mit $n=1,2$ bestimmt aus experimentellen Daten. Zum Vergleich ist das Bestimmtheitsmaß dargestellt.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Marcus Watts
Geburtstag/-ort	19.06.1988 / Halle (Saale)

Bildungsweg

10/2007 – 04/2013	Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig, Studium des Bioingenieurwesen, Diplom
08/2004 – 07/2007	Berufliches Gymnasium „Justus von Liebig“, Dresden, Fachrichtung Biotechnologie, Abitur
08/1998 – 07/2004	38. Mittelschule, Dresden, Realschulabschluss

Berufserfahrung

07/2013 – 06/2018	Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitsgruppe nachhaltige Produktionskonzepte
11/2012 – 04/2013	Volkswagen AG, Wolfsburg Praktikant, Abteilung Antriebsenergie, Bereich erneuerbare Kraftstoffe und Verfahrenstechnik
04/2012 – 11/2012	Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Braunschweig Diplomand, Bereich Sensorische Funktionsschichten, u.a. Anfertigung der Diplomarbeit
01/2008 – 03/2012	Institut für Partikeltechnik, Braunschweig Studentische Hilfskraft im Bereich Nanopartikelsynthese, Beschichtungen, Nanokomposite, u.a. Anfertigung der Studienarbeit

Sonstige Tätigkeiten

2015 – 2018	Studiengangskoordinator für den Studiengang Bio-, Chemie- und Pharmaingenieurwesen der Fakultät 4, Technische Universität Braunschweig
2015 – 2017	Mitglied des IT-Lenkungsausschusses der Technischen Universität Braunschweig, Vertreter der Fakultät 4